

Série A, n° 3347
N° d'ordre
4219

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gaston COLLETTE

1^{re} THÈSE

Etude par microcalorimétrie de la transformation de l'austénite d'un acier à 12 % Mn et 1,3 % C

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 12 DEC 1959 devant la Commission d'examen

M. CHAUDRON, Membre de l'Institut, *President.*

M. GUINIER, *Examineur*

M. MICHEL, *Examineur*

1959

ÉDITIONS MÉTAUX

32, Rue du Maréchal-Joffre, St-Germain-en-Laye (S.-&-O.)

Série A, n° 3347
N° d'ordre
4219

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gaston COLLETTE

1^{re} THÈSE

Etude par microcalorimétrie de la transformation de l'austénite d'un acier à 12 % Mn et 1,3 % C

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le **12 DEC 1959** devant la Commission d'examen

M. CHAUDRON, Membre de l'Institut, *Président*.

M. GUINIER, *Examineur*

M. MICHEL, *Examineur*





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554027_0019

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÉS

MM. G. JULIA T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	MM. DANJON T	Astronomie.
FOCH T	Mécanique physique et expérimentale.	LAPORTE T	Physique générale et radio-activité.
DE BROGLIE .. T	Théories physiques.	JANET T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
PRENANT T	Anatomie et Histologie comparées.	PETIT T	Biologie maritime.
PÉRÉS T	Mécanique des fluides et applications.	QUENEY T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
M. CURIE T	Physique (S.P.C.N.).	GALLIEN T	Embryologie.
BARRABÉ T	Géologie structurale et géologie appliquée.	EICHHORN .. T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
J. BOURCART.. T	Géographie physique et géologie dynamique.	DE CUGNAC ..	Biologie végétale (S.P.C.N.).
PLANTEFOL .. T	Botanique	Mlle CAUCHOIS T	Chimie physique.
GRASSÉ T	Evolution des êtres organisés.	THELLIER .. T	Physique du globe.
PRÉVOST T	Chimie organique.	L'HÉRITIER .. T	Génétique.
BOULIGAND .. T	Application de l'analyse à la géométrie.	GRIVET T	Radioélectricité.
CHAUDRON .. T	Chimie appliquée.	PONCIN T	Mécanique générale.
WYART T	Minéralogie.	DUBREIL T	Arithmétique et théorie des nombres.
TEISSIER T	Zoologie.	QUELET T	Chimie organique.
MANGENOT .. T	Biologie végétale.	CAGNIARD T	Géophysique appliquée.
P. AUGER .. T	Physique quantique et relativité.	CHAMPETIER.. T	Chimie macromoléculaire.
MONNIER T	Physiologie générale.	CUVILLIER .. T	Géologie structurale et géologie appliquée.
PIVETEAU T	Paléontologie.	JUNG T	Pétrographie.
ROCARD T	Physique (E.N.S.).	TRILLAT T	Microscopie et diffraction électronique.
H. CARTAN .. T	Mathématiques (E.N.S.).	WIEMANN T	Chimie organique et structurale.
LAFFITTE T	Chimie générale.	JACQUINOT .. T	Spectroscopie et physique céleste.
FAVARD T	Géométrie supérieure.	VASSY T	Physique de l'atmosphère.
COULOMB T	Physique du globe.	DESTOUCHES.. T	Théories physiques.
Mlle COUSIN.. T	Biologie animale. (S.P.C.N.).	M. PRUVOST.. T	Géologie.
CHRÉTIEN .. T	Chimie minérale.	AMIEL T	Chimie générale (P.C.B.).
P. DRACH.... T	Zoologie.	HOCART T	Minéralogie.
KASTLER T	Physique (E.N.S.)	J.-P. MATHIEU T	Physique (P.C.B.).
EPHRUSSI .. T	Génétique.	COUTEAUX .. T	Biologie animale (P.C.B.).
WURMSER T	Biologie physico-chimique.	MAY T	Biologie animale (P.C.B.).
RIVIÈRE T	Géologie (S.P.C.N.).	CHOQUET T	Calcul différentiel et intégral.
GAUTHERET .. T	Biologie végétale (P.C.B.).	FELDMANN .. T	Biologie (P.C.B.).
LUCAS T	Recherches physiques.	GUINIER T	Physique des solides.
A. THOMAS .. T	Biologie cellulaire.	JOST T	Physiologie comparée.
ARNULF T	Optique appliquée.	FORTET T	Calcul des probabilités.
M. MORAND.. T	Enseignement de physique.	SCHWARTZ .. T	Calcul différentiel et intégral.
SOLEILLET .. T	Physique.	CHOUARD .. T	Physiologie végétale.
FORTIER T	Mécanique expérimentale des fluides.	MALAVARD .. T	Aviation.
		BRELOT T	Calcul différentiel.

MM. NORMANT .. T	Chimie organique	M ^{me} DUBREIL. T	Mathématiques.
PARD T	Chimie minérale	M ^{me} LELONG . T	Mathématiques (E.N.S.).
RUVE T	Botanique (E.N.S.).	MM. BELLAIR T	Géologie (S.P.C.N)
DEGU T	Statistiques mathématiques.	COTTE T	Physique (M.P.C.).
GELO. T	Chimie (S.P.C.N.).	DUBOIS J. E. T	Chimie (S.P.C.N.).
SOULAIAC .. T	Psychophysiologie.	LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.).
ULRICH T	Physiologie végétale.	LE ROLLAND..	Mécanique des fluides
MARÉCHAL .. T	Optique théorique et appliquée.	MICHEL T	Chimie (S.P.C.N.).
KIRRMANN .. T	Théories chimiques.	OLMER T	Energétique générale.
CHADEFAUD .. T	Botanique.	ROUAULT T	Physique générale.
DESTRIAU .. T	Physique (M.P.C.).	GAUTHIER .. T	Mécanique appliquée.
Mlle LE BRETON T	Physiologie générale.	BARCHEWITZ .	Chimie physique.
SALEM T	Mathématiques générales.	BROSSEL	Physique atomique.
LELONG T	Mathématiques générales.	BUSER	Biologie animale (P.C.B.).
DEVILLERS ..	Anatomie et histologie comparées.	CAMUS	Biologie végétale (P.C.B.).
EHRESMANN .. T	Topologie algébrique.	CASTAING ..	Physique générale.
FRANÇON	Physique (S.P.C.N.).	CURIEN	Minéralogie et cristallographie.
GLANGEAUD .. T	Géographie physique et géologie dynamique.	MOYSE	Physiologie végétale.
GODEMENT .. T	Mathématiques (M.P.C.).	NOIROT	Evolution des êtres organisés.
PISOT T	Calcul des probabilités.	PANNETIER ..	Chimie (P.C.B.).
ROCH (E.) .. T	Géologie.	POSSOMPES ..	Biologie animale (P.C.B.).
SCHATZMANN.. T	Astrophysique.	PULLMANN ..	Chimie théorique.
TERMIER T	Paléontologie stratigr.	TEILLAC	Physique nucléaire et radio-activité.
ZAMANSKY .. T	Mathématiques générales.	TONNELAT ..	Biologie physico-chimique.
LENNUIER ..	Physique (M.G.P.)	VILLE	Econométrie.
RIZET T	Génétique.	WILLEMART ..	Chimie (P.C.B.).
ROUTHIER ..	Géologie appliquée.	DODÉ T	Chimie.
M ^{me} TONNELAT T	Théories physiques.	FREYMANN .. T	Physique (S.P.C.N.).
DIXMIER T	Mathématiques (M.P.C.).	GUINOCHET .. T	Biologie végétale (Orsay).
SOUCHAY	Chimie générale (P.C.B.).	ROLLET T	Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN T	Electrotechnique.	Mlle JOSIEN.. T	Chimie (P.C.B.).
BRUSSET	Chimie minérale.	CHEVALLEY .. T	Géométrie algéb. et théor. des groupes.
M. LEVY	Physique théorique.	ARNOULT T	Physique (Orsay).
M ^{me} CHAIX ..	Chimie biologique.	CHAPELLE .. T	Physique (P.C.B.).
M ^{me} HUREL-PY	Biologie végétale (P.C.B.).	DELANGE T	Mathématiques (Orsay).
PIAUX T	Chimie (P.C.B.).	DENY T	Mathématiques (Orsay).
BRUN T	Mécanique expérimentale des fluides.	GERMAIN T	Méc. th. des fluides.
LEDERER T	Chimie des substances organiques naturelles.	LUCAS G. .. T	Géologie.

Secrétaire général M. C. MONIER.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	7	2° Influence de la chaleur dégagée par l'oxydation superficielle de l'éprouvette	40
CHAPITRE PREMIER		Etude des courbes de la vitesse de dégagement de chaleur	
METHODES EXPERIMENTALES	9	Energie d'activation de la précipitation des carbures aux joints des grains	42
I. — DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISÉ	9	Evaluation de l'énergie dégagée par la précipitation des carbures aux joints des grains	44
Conduite de l'expérience	11	CHAPITRE III	
II. — UTILISATION DES MESURES.		ETUDE DE LA CINETIQUE DE LA TRANSFORMATION DE L'AUSTENITE DE L'ACIER ECROUI	
Equation fondamentale	11	Préparation des éprouvettes écrouies	45
Etalonnage	12	Expériences sur l'acier écroui	45
III. — MÉTAL UTILISÉ	13	A. — ETUDE DU PREMIER DÉGAGEMENT DE CHALEUR	48
CHAPITRE II		B. — ETUDE DE LA PRÉCIPITATION DES PLAQUETTES	49
ETUDE DE LA CINETIQUE DE LA TRANSFORMATION DE L'AUSTENITE DE L'ACIER NON ECROUI	14	Relations entre la vitesse maximum de la précipitation, le taux d'écrouissage et la température	58
Expériences préliminaires	14	Energie d'activation de la précipitation des plaquettes	58
Expériences sur l'acier non écroui	14	Relation entre le temps du maximum de la vitesse de la précipitation, le taux d'écrouissage et la température	59
A. — ETUDE DE LA PRÉCIPITATION DES PLAQUETTES	19	Conséquences de l'existence d'une courbe réduite des vitesses unique et des relations, pour chaque taux d'écrouissage, entre la vitesse maximum, le temps du maximum et la température	60
Relation entre la vitesse maximum de la précipitation et la température	23	a) Tracé des courbes de précipitation aux basses températures	60
Relation entre le temps t_M du maximum de la vitesse de la précipitation et la température	24	b) Calcul de la quantité de chaleur fournie par la précipitation	60
Conséquences de l'existence de la courbe réduite des vitesses et des relations entre la vitesse maximum, le temps du maximum et la température	25	c) Influence du taux d'écrouissage sur la vitesse de précipitation des premiers dépôts de carbure	61
a) Tracé des courbes de précipitation aux basses températures	25	CHAPITRE IV	
b) Calcul de la quantité de chaleur fournie par la précipitation	25	NOUVELLE METHODE DE CALCUL DES COEFFICIENTS DE LA LOI DE WERT RELATIVE A LA CINETIQUE DES PRECIPITATIONS. APPLICATION A LA CINETIQUE DE LA PRECIPITATION DES PLAQUETTES	
c) Energie d'activation de la précipitation des plaquettes	27	METHODE DE CALCUL	
d) Calcul des courbes d'égal taux de précipitation des plaquettes en fonction du temps et de la température	27	APPLICATION DE LA FORMULE (4.13.) A LA COURBE RÉDUITE DES VITESSES DE LA PRÉCIPITATION DES PLAQUETTES	
e) Calcul du temps d'apparition au microscope des premiers précipités de plaquettes en fonction de la température	28	COMPARAISON ENTRE LA FORMULE (4.1.) ET LA COURBE RÉDUITE DES VITESSES DE LA PRÉCIPITATION DES PLAQUETTES	
f) Calcul du seuil d'apparition des plaquettes au microscope optique	30	CONCLUSIONS GENERALES	
B. — ETUDE DE LA PRÉCIPITATION DE LA TROOSTITE	30	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
Relation entre la vitesse maximum $V(t'_M)$ et la température	35		
Energie d'activation de la précipitation de la troostite	35		
Relation entre le temps $(t'_M - t'_o)$ du maximum de la vitesse de la précipitation et la température	36		
Quantité de chaleur libérée par la précipitation	36		
Epoque du début de la précipitation des nodules de troostite	36		
C. — ETUDE DE LA PRÉCIPITATION DES CARBURES AUX JOINTS DES GRAINS	37		
1° Influence d'une petite différence initiale de température entre les deux éprouvettes ..	38		

Nous prions M. le professeur Georges Chaudron, membre de l'Institut, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, de bien vouloir accepter l'expression de notre gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à M. le professeur F. Wever, directeur du « Max Planck Institut für Eisenforschung », à Düsseldorf, qui nous a permis d'effectuer cette recherche dans ses laboratoires, pour l'aide tant scientifique que morale qu'il nous a apportée.

Nous remercions bien sincèrement M. O. Krisement, qui a bien voulu nous confier, pour un temps, la direction de son laboratoire de microcalorimétrie, et ses collaborateurs : Mme Schädler-Blank et M. Hinz.

Nous voudrions souligner combien les échanges d'idées que nous avons eues avec M. C. Crussard, directeur des laboratoires de l'IRSID, nous furent bénéfiques et nous le prions de vouloir bien accepter l'expression de notre reconnaissance.

Nous tenons enfin à exprimer nos remerciements aux collègues de l'IRSID et du « Max Planck Institut » pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

Étude par microcalorimétrie de la transformation de l'austénite d'un acier à 12 % Mn et 1,3 % C

INTRODUCTION

Beaucoup de réactions chimiques dégagent en peu de temps de telles quantités de chaleur que l'élévation consécutive de la température est détectable même par des procédés simples.

Par contre, le dégagement de chaleur produit par une précipitation dans un alliage ou une recristallisation est si faible qu'il passe habituellement inaperçu, l'élévation de la température du métal par rapport à l'enceinte dans laquelle il est plongé étant de l'ordre du centième de degré centigrade.

Lorsqu'on étudie le dégagement (ou l'absorption) de chaleur produit par une transformation, on peut avoir uniquement pour but de mesurer la quantité totale de chaleur mise en jeu au cours de la transformation complète : on fait de la calorimétrie.

Il est toutefois plus intéressant, dans certains cas, de mesurer, en fonction du temps, la vitesse du dégagement (ou de l'absorption) de chaleur produit par la transformation isotherme : on fait alors de la microcalorimétrie. Ce terme, consacré par l'usage, vient du fait que cette technique a été conçue dans le but d'étudier des réactions dont les vitesses de dégagement de chaleur sont très faibles (quelques millièmes à quelques centièmes de

calories par minute et par mole de matière) bien que la quantité totale de chaleur mise en jeu par la réaction puisse ne pas être négligeable : plusieurs centaines de calories par exemple.

La quantité totale de chaleur Q développée par une transformation complète étant proportionnelle, toutes choses égales d'ailleurs, à la masse des corps réagissants s'il s'agit d'une réaction en volume, ou à leur surface s'il s'agit de réactions superficielles, on peut admettre que la petite quantité de chaleur ΔQ mise en jeu pendant le temps Δt est également proportionnelle à la fraction de la masse ou de la surface qui a évolué pendant ce même laps de temps. La mesure de la vitesse de dégagement de chaleur $\frac{dQ}{dt}$ permet donc de déterminer la cinétique d'une transformation et ainsi d'en mieux connaître le mécanisme.

Presque tous les systèmes en évolution étant le siège d'effets thermiques, on conçoit aisément que le champ d'application de la microcalorimétrie soit extrêmement vaste et qu'il ne cesse de s'étendre depuis la mise au point des premiers appareils¹.

Dans le domaine chimique, la microcalori-

métrie a permis l'étude de réactions lentes telles que l'estérification et l'hydrolyse², ou la réhydratation des produits de décomposition de hydrargillite³, par exemple.

En physique, ses applications s'exercent dans les domaines extrêmement variés parmi lesquels on peut citer :

— la détermination de la cinétique des phénomènes d'adsorption^{4, 5} avec comme conséquence la mesure de la surface spécifique des poudres ;

— l'étude de la dissolution et ses applications à l'analyse d'un mélange de variétés amorphes et cristallisées d'un même corps pur⁶ ;

— l'étude de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ de la cristobalite⁷.

En biologie également, cette technique s'est révélée applicable et a conduit à des résultats intéressants⁸.

La microcalorimétrie a toutefois été peu utilisée, jusqu'ici, dans l'étude des métaux, et ce n'est que relativement récemment que les physiciens des métaux ont songé à l'employer. Parmi les plus anciennes publications, on peut citer celle du Suédois Borelius, datant de 1943, et concernant le vieillissement des alliages aluminium-cuivre⁹. Depuis cette date, cette méthode d'investigation a été appliquée avec succès en Allemagne à la transformation bainitique¹⁰, au revenu de la martensite¹¹, ainsi qu'à l'étude des alliages aluminium-argent¹².

Il nous a donc paru intéressant d'utiliser cette technique à la détermination de la cinétique d'une transformation métallique; aussi, avons-nous choisi l'étude de la transformation de l'austénite des aciers à 12 % de manganèse et à 1,30 % de carbone. Cet acier fait partie d'une classe plus générale d'aciers au manganèse qui furent découverts par Hadfield. Depuis les premières études qu'il en fit en 1888, ils ont donné lieu à un grand nombre de travaux en raison des nombreuses particularités qu'ils présentent, dont certaines sont très intéressantes dans les utilisations industrielles; citons, par exemple, leur très grande capacité de durcissement¹³ par écrouissage sous l'effet de chocs ou de frottements. Ces aciers peuvent, paradoxalement, être considérés comme mous à cause de leur basse limite élastique et comme durs parce qu'ils durcissent fortement lorsqu'on les écrouit; et,

cependant, ce durcissement ne gêne pas l'emboutissage de ce métal.

Les travaux de R. A. Hadfield et B. Hopkinson¹⁴, puis de Krivobok¹⁵ et J. Howe Hall¹⁶ avaient déjà permis de montrer que ces aciers ne sont purement austénitiques qu'après hypertrempe à partir de 1 000 °C environ. On savait, par exemple, que par réchauffage de l'austénite vers 450 °C, il se forme des carbures aux joints des grains, des aiguilles de carbure dans les grains et ensuite, des nodules de troostite.

On connaissait la grande dureté prise par une austénite fortement écrouie. La présence de phase α dans les lignes de glissement était mise en évidence par attaque au bitartrate de potassium. La présence de phase α dans les austénites fortement écrouies par martelage était confirmée par des examens aux rayons X et par le fait que la densité de l'échantillon écroui était inférieure à celle du métal non écroui. Hall en concluait donc à l'existence d'une martensite α formée par écrouissage. Dans une étude sur les alliages fer-manganèse contenant de 12 à 19 % de manganèse, Schmidt¹⁷ notait la présence d'une phase ε de structure hexagonale compacte, associée à la phase α ; la formation de cette phase ε étant d'ailleurs favorisée par écrouissage¹⁸. Elle peut d'ailleurs apparaître dans des alliages fer-carbone-manganèse lorsque, par suite de la précipitation de carbures, la matrice est suffisamment appauvrie en carbone. L'étude du diagramme d'équilibre fer-carbone-manganèse a également fait l'objet de plusieurs travaux parmi lesquels on peut citer ceux de Bain, Davenport et Waring¹⁹ qui précisèrent la nature des constitutants pouvant apparaître à chaud dans ces aciers, de Eckel et Krivobok²⁰ et de Wells et Walters¹⁸ sur des alliages de bonne pureté; ainsi, si les différents stades de la décomposition de l'austénite étaient déjà connus depuis longtemps, la cinétique n'avait pas été étudiée. Récemment, Janssen et Jellinghaus²¹ ont déterminé les courbes de saturation magnétique d'éprouvettes maintenues, pendant une durée fixe de deux heures à différentes températures, après austénitisation, mais cette étude n'apportait pas suffisamment de précision sur la cinétique des transformations observées.

Il nous a donc paru intéressant de déterminer, par microcalorimétrie, la cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite des aciers non écrouis et écrouis à 12 % de manganèse et à 1,30 % de carbone, dans un large domaine de température et cette étude fera l'objet du présent travail.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes expérimentales

I. — DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISÉ

L'ensemble du dispositif expérimental est représenté par la photographie de la figure 1.1.

Le microcalorimètre est représenté schématiquement en coupe sur la figure 1.2. Il se compose d'une enceinte étanche A en cuivre à doubles parois. Dans cette enceinte, de forme intérieure cylindrique, on porte de l'eau à ébullition à l'aide d'une résistance électrique de telle sorte que la paroi intérieure soit constamment entourée de vapeur d'eau bouillante. Ce thermostat à vapeur d'eau est mis en communication avec un récipient à pression constante à l'aide d'une canalisation dont une

partie est refroidie afin d'empêcher la vapeur d'eau de se condenser dans celui-ci.

Dans l'enceinte ainsi thermostatée, est placé un bloc d'aluminium pur C de dimensions suivantes : longueur 400 mm, diamètre 150 mm, chauffé de façon homogène à l'aide d'une résistance enroulée en hélice à pas constant, alimentée par du courant continu soigneusement stabilisé. Le bloc d'aluminium est percé en son centre d'un trou de 50 mm de diamètre dans lequel est introduite la cellule de mesure D.

Elle se compose (fig. 1.3.) d'un cylindre de cuivre pur de dimensions suivantes : longueur 100 mm, diamètre 50 mm, percé de deux logements identiques par rapport à l'axe. Dans

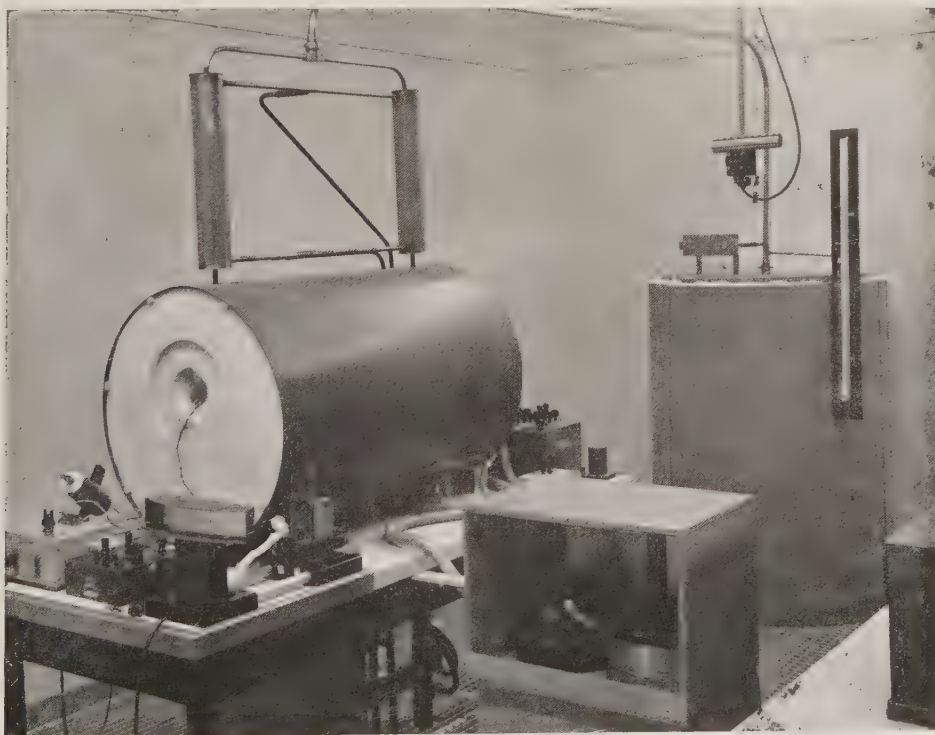


FIG. 1.1.
Vue d'ensemble du dispositif expérimental.

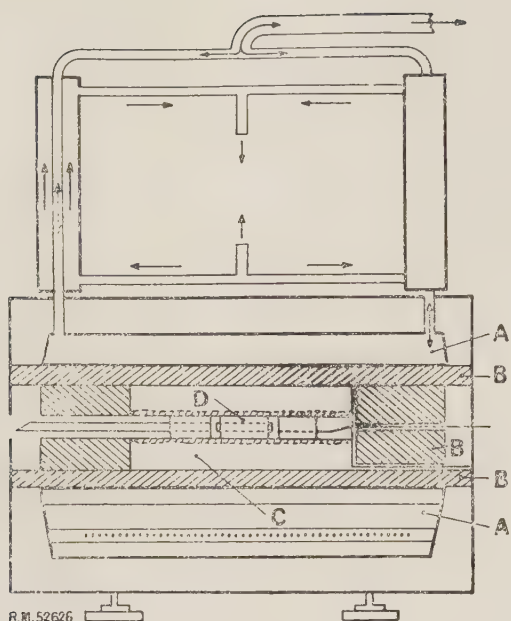


FIG. 1.2.

Représentation schématique du microcalorimètre.

chacun de ces logements est introduit un tube de stéatite de dimensions suivantes : longueur 110 mm, diamètre intérieur 13 mm, diamètre extérieur 16,8 mm. La paroi de chaque tube de stéatite possède 28 trous de 0,8 mm de diamètre, parallèles à l'axe. Le bloc de cuivre est tourné de telle sorte que les extrémités des tubes de stéatite soient en contact avec le cuivre, un espace libre de 3 mm étant laissé entre les parties centrales des tubes et le bloc de cuivre. Chaque trou des tubes de stéatite contient un thermocouple argent-constantan dont la soudure est située au milieu du tube. Les thermocouples sont reliés de telle sorte qu'aux deux extrémités libres de l'ensemble, on recueille une différence de potentiel proportionnelle à la différence de température entre les deux tubes. Dans l'un des tubes, on introduit une éprouvette neutre, c'est-à-dire une éprouvette dans laquelle, à la température de l'expérience, il n'y a plus de transformations de phases. Dans l'autre tube est introduite l'éprouvette active dont on veut mesurer l'évolution de la température due à la transformation à étudier. Des butées situées dans chacun des tubes de réfractaire permettent aux éprouvettes de reprendre toujours la même position par rapport à l'appareil. La cellule de mesure est placée au centre du cylindre d'aluminium. Derrière elle, on place un autre cylindre de cuivre pur de 50 mm de diamètre et de 100 mm de long percé de trous permettant, d'une part, de re-

lier les extrémités de la thermopile aux bornes d'un galvanomètre par l'intermédiaire d'un inverseur, d'autre part, d'introduire un thermocouple pour mesurer la température du microcalorimètre.

Devant la cellule est placé un bloc de cuivre pur de 50 mm de diamètre et de 100 mm de long (fig. 1.3.) percé symétriquement par rapport à l'axe de deux trous de 13 mm de diamètre. Une extrémité de chacun de ceux-ci est alésée à 16,8 mm sur une longueur de 30 mm de façon que l'on puisse y fixer un tube en stéatite dont une extrémité, dépassant du carter du microcalorimètre, permettra d'introduire les éprouvettes dans l'appareil. Naturellement, ces tubes de stéatite sont situés par construction exactement en face des tubes de la cellule de mesure.

Les éprouvettes (fig. 1.3.) se présentent sous l'aspect de cylindres de dimensions suivantes : longueur 42 mm, diamètre 12,8 mm, munis d'une gorge à une extrémité et percés jusqu'à la moitié de leur longueur d'un trou de 3,2 mm de diamètre. Dans ce trou est introduite une canne de thermocouple portant un thermocouple fer-constantan dont la soudure est soigneusement appliquée contre le fond.

La longueur de l'éprouvette a été déterminée expérimentalement⁹ comme donnant l'accroissement optimum de température pour

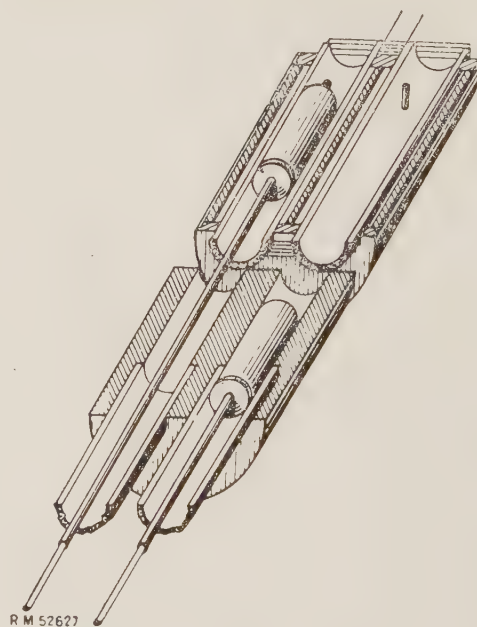


FIG. 1.3.

Représentation schématique de la cellule de mesure et des éprouvettes.

un dégagement donné de chaleur par centimètre cube de matière.

Le microcalorimètre est naturellement très soigneusement calorifugé et l'ensemble de l'installation est enfermé dans une chambre à température constante à $\pm 0,05^\circ\text{C}$, munie d'une petite fenêtre à double parois à travers laquelle on lit de l'extérieur, à l'aide d'une lunette, les déviations du galvanomètre aux bornes duquel sont reliées les extrémités de la batterie de thermocouple. Les fluctuations de température du microcalorimètre, très lentes, sont de l'ordre de $0,001^\circ\text{C}$ par heure. Elles se répartissent également, à cause de la symétrie du montage, sur chacune des éprouvettes et par conséquent n'introduisent pas d'erreur dans l'expérience puisque l'on mesure la différence de température entre l'éprouvette active et l'éprouvette neutre. La précision de l'appareil est de l'ordre de 10^{-4} degré centigrade.

La méthode qui consiste à comparer la température de l'éprouvette active à la température de l'éprouvette neutre a été mise au point par Krisement et Wever¹⁰. Elle représente une amélioration notable du dispositif original de Borelius⁹ qui ne comportait qu'une seule éprouvette : l'éprouvette active dont on comparait la température à celle du microcalorimètre.

Nous avons pu, à l'aide du microcalorimètre décrit ci-dessus, réaliser des expériences jusqu'à 460°C . Au-dessus de cette température, la durée de vie d'une cellule de mesure (toujours très délicate à construire) est très brève et, de plus, la précision de l'appareillage diminue.

Conduite de l'expérience

On porte le microcalorimètre contenant deux éprouvettes neutres munies de leur thermocouple fer-constantan à la température désirée. Cette opération demande plusieurs jours car il faut attendre que la température soit stabilisée. L'éprouvette active est austénitisée pendant 30 minutes à 1050°C sous atmosphère d'argon purifié et trempée à l'eau à 20°C . Immédiatement après trempe, elle est séchée à l'alcool et on fixe en son centre le thermocouple fer-constantan. On retire ensuite une des deux éprouvettes neutres. A l'aide d'un petit four de préchauffage auxiliaire placé à côté du microcalorimètre, on chauffe aussi rapidement que possible l'éprouvette active à la température de celui-ci en comparant, à l'aide des deux thermocouples montés en opposition, la différence de tempé-

rature entre le centre de l'éprouvette neutre et le centre de l'éprouvette active. On introduit ensuite rapidement l'éprouvette active dans le microcalorimètre et on mesure toutes les trente secondes les déviations du galvanomètre en inversant le sens du courant après chaque lecture. Cette opération a pour but d'éliminer l'influence des forces électromotrices parasites résultant des liaisons entre les bornes de la cellule de mesure. Un galvanomètre enregistreur peut être également branché afin de poursuivre les mesures pendant la nuit.

La durée moyenne d'une expérience est d'environ 8 jours; une fois terminée, on procède à l'étalonnage des mesures.

II. — UTILISATION DES MESURES

Equation fondamentale

Ainsi que nous l'avons signalé dans l'introduction, la microcalorimétrie consiste à calculer, en fonction du temps t , la vitesse

$$V(t) = \frac{dQ(t)}{dt} \text{ du dégagement de chaleur}$$

$Q(t)$ émis par un système qui évolue dans le temps, à température θ_0 constante, c'est-à-dire, à déterminer la cinétique de la transformation isotherme de ce système. Ce dégagement de chaleur (positif ou négatif car un système en évolution peut absorber de la chaleur) produit un écart de température entre le système en évolution et l'enceinte dans laquelle il est plongé. Soit $\theta(t)$ la température de l'éprouvette à l'instant t ; l'écart de température est donc égal à $\theta(t) - \theta_0$; on mesure, en fonction du temps, les déviations $s(t)$, proportionnelles à $\theta(t) - \theta_0$ du galvanomètre.

Nous allons montrer comment on peut relier $V(t)$ à $s(t)$.

En effet, à l'instant t , l'éprouvette reçoit pendant un court intervalle de temps dt une quantité de chaleur égale à $\frac{dQ(t)}{dt} dt$. Cette quantité de chaleur sert : d'une part, à élever de $d\theta$ la température de la cellule de l'éprouvette active par rapport à la température de la cellule de l'éprouvette neutre, d'autre part, à compenser la perte calorifique a_1 par degré d'écart entre la cellule de l'éprouvette active et la cellule de l'éprouvette neutre.

Soit b_1 la capacité calorifique de la cellule et de l'éprouvette active; nous aurons par conséquent :

$$\frac{dQ(t)}{dt} dt = b_1 d\theta + a_1 \left[\theta(t) - \theta_0 \right] \frac{dt}{dt} \quad (1.1)$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{dQ(t)}{dt} &= a_1 \left[\theta(t) - \theta_0 \right] + b_1 \frac{d\theta(t)}{dt} \\ &= a_1 \left[\theta(t) - \theta_0 \right] + b_1 \frac{d[\theta(t) - \theta_0]}{dt} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Les déviations $s(t)$ du galvanomètre étant proportionnelles à $\theta(t) - \theta_0$ nous avons :

$$[\theta(t) - \theta_0] = k \cdot s(t) \quad (1.3)$$

d'où, en portant (1.3) dans (1.2), il vient :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = a_1 \cdot k \cdot s(t) + b_1 k \frac{ds(t)}{dt} \quad (1.4)$$

soit, enfin :

$$V(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = a \cdot s(t) + b \cdot \frac{ds(t)}{dt} \quad (1.5)$$

L'équation (1.5) est l'équation fondamentale qui nous permet de passer de la courbe mesurée $s(t)$ à la vitesse $V(t)$ de dégagement de chaleur.

Il est nécessaire toutefois de déterminer les constantes a et b . Ces coefficients sont déterminés par un étalonnage que l'on fait obligatoirement à la fin de *chaque* expérience.

Étalonnage

Fournissons à l'éprouvette active (en fin d'expérience) une puissance calorifique constante connue

$$\frac{dQ(t)}{dt} = K.$$

Nous obtenons, d'après l'équation (1.5), l'équation différentielle :

$$K = a \cdot s(t) + b \cdot \frac{ds(t)}{dt} \quad (1.6)$$

qui s'intègre très facilement. En effet, l'intégration de l'équation sans second membre fournit immédiatement la solution $a = c \cdot e^{-\frac{a}{b}t}$. La méthode de la variation de la constante appliquée à l'équation avec second membre fournit la solution :

$$s(t) = \frac{K}{a} \left[1 - e^{-\frac{a}{b}t} \right] \quad (1.7)$$

Lorsque le temps t tend vers l'infini, $s(t)$ tend vers la valeur :

$$s_{\infty} = \frac{K}{a} \quad (1.8)$$

Faisons la différence $s_{\infty} - s(t)$; nous obtenons :

$$s_{\infty} - s(t) = \frac{K}{a} e^{-\frac{a}{b}t} \quad (1.9)$$

d'où

$$\log(s_{\infty} - s(t)) = -\frac{a}{b}t + \log \frac{K}{a} \quad (1.10)$$

La fonction $s_{\infty} - s(t)$ tracée en coordonnées semi-logarithmiques est donc représentée par une droite dont la mesure du coefficient angulaire fournit la valeur du coefficient $\frac{a}{b}$.

La puissance calorifique constante K est obtenue en faisant circuler un courant constant (de l'ordre de 80 mA) dans le thermocouple fer-constantan situé au centre de l'éprouvette active. Cette puissance calorifique K est la somme de deux termes : l'un dû à l'effet Peltier que nous noterons K_p , l'autre dû à l'effet Joule que nous noterons K_j .

Si le courant est envoyé dans un sens tel que l'effet Peltier K_p soit positif, la valeur limite de la déviation du galvanomètre sera d'après l'équation (1.8) :

$$s_{\infty}^{+} = \frac{K_j + K_p}{a} \quad (1.11)$$

Si nous renversons le sens courant, l'effet Peltier étant réversible, la nouvelle valeur limite de la déviation du galvanomètre sera :

$$s_{\infty}^{-} = \frac{K_j - K_p}{a} \quad (1.12)$$

d'où par différence :

$$s_{\infty}^{+} - s_{\infty}^{-} = \frac{2K_p}{a} \quad (1.13)$$

Mais la théorie de l'effet Peltier²² prévoit que $K_p = T \cdot e \cdot i$.

T étant la température exprimée en degrés Kelvin.

e étant la force thermoélectrique du thermocouple.

i étant l'intensité du courant circulant dans le thermocouple.

Par conséquent, si nous exprimons e en $\mu V/\text{degré}$ et i en ampères et si nous désignons par M le nombre de moles de l'éprouvette, nous obtenons d'après (1.13) :

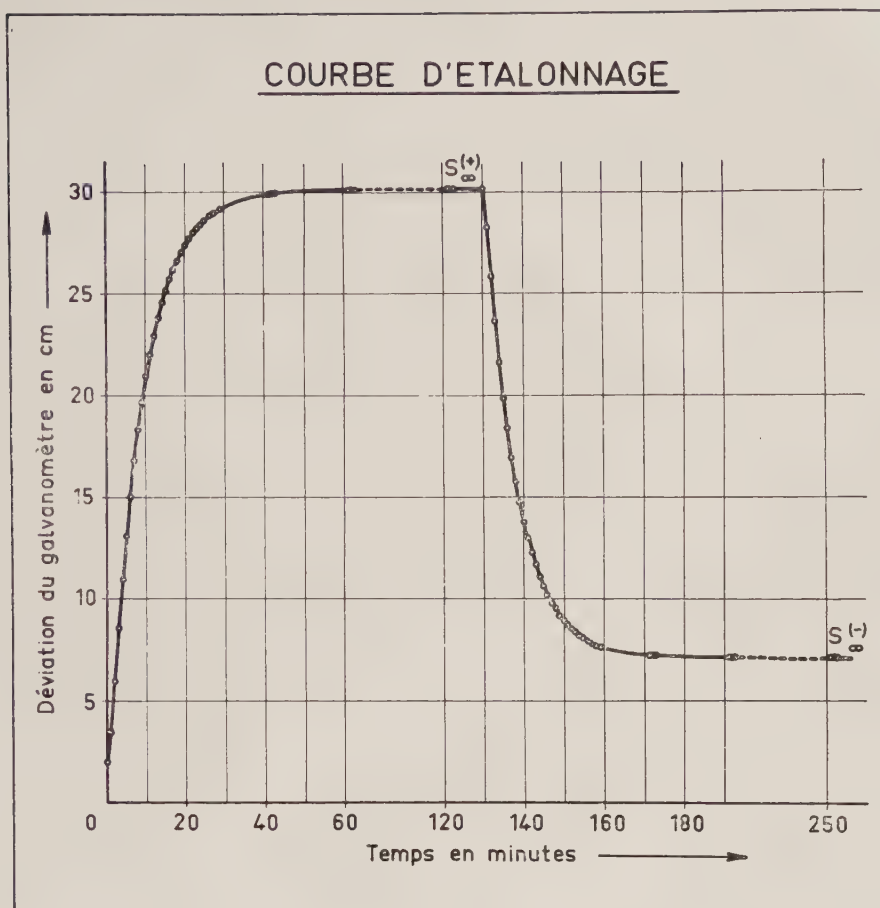


FIG. 1.4.
Exemple d'une courbe d'étalonnage.

$$a = \frac{2 T . e . i .}{M (s_{x+} - s_{x-})} \quad (1.14)$$

en μW par mole de matière et par unité d'échelle.

Les coefficients a et b étant ainsi déterminés par les équations (1.10) et (1.14), une dérivation graphique de la courbe mesurée $s(t)$ permet de construire la courbe $V(t) = \frac{dQ(t)}{dt}$ qui, par intégration graphique, permet de calculer la quantité de chaleur fournie par la transformation étudiée.

La figure 1.4 représente une courbe d'étalonnage; on note qu'au temps $t = 0$, la déviation du galvanomètre n'est pas nulle : ceci provient du fait qu'un léger gradient axial de température existe dans le bloc d'aluminium

et qu'il n'est pas possible d'assurer une symétrie absolument rigoureuse dans le montage des deux cellules de mesure ainsi qu'une identité absolue des deux éprouvettes et de leurs thermocouples.

Le caractère exponentiel de la déviation $s(t)$ du galvanomètre en fonction du temps sous l'action d'une puissance calorifique constante $\frac{dQ(t)}{dt} = K$ permet de définir une constante de temps pour cet appareil. Cette constante de temps qui est égale à l'expression $\frac{b}{a}$ est de l'ordre de dix minutes.

III. — MÉTAL UTILISÉ

Toutes les expériences ont été faites sur un acier de composition suivante :

C %	Mn %	Si %	S %	P %	As %	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %
1,28	12,3	0,33	0,009	0,03	0,076	0,28	0,03	0,015	0,25

CHAPITRE II

Étude de la cinétique de la transformation de l'austénite de l'acier non écroui

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

Les éprouvettes sont, après usinage, austénitisées à 1 050 °C pendant 30 minutes sous atmosphère d'argon purifié par passage sur de l'oxyde de cuivre réduit et soigneusement desséché sur P_2O_5 . Elles sont ensuite trempées à l'eau à 20 °C.

Dans le but de nous assurer qu'aucune décarburation notable ne se produit pendant cette réaction nous avons procédé, aussitôt après austénitisation, à des mesures de microdureté selon un diamètre d'une section transversale de l'éprouvette. Les résultats suivants ont été obtenus.

DISTANCE en mm à partir du bord de la section transversale	DURETÉ en kg/mm ²
0,02	221
0,035	250
0,050	250
0,065	250
0,080	250
0,095	262
0,65	250
0,75	262
0,90	250
1,05	262

Il semble donc que, durant les opérations d'austénisation, il ne se produit aucune décarburation superficielle notable et que l'épaisseur de la couche légèrement décarburée n'excède pas 0,02 mm, ce qui est parfaitement négligeable devant le diamètre (12,8 mm) de l'éprouvette.

Les conclusions précédentes ont été confirmées par les expériences suivantes.

Trois éprouvettes ont été austénitisées, selon le mode opératoire indiqué ci-dessus, respectivement pendant 30 minutes, 60 minutes

et 90 minutes. Après trempe, chaque éprouvette a été recuite pendant 90 minutes à 550 °C et refroidie sous atmosphère d'argon purifié et desséché.

Un examen métallographique effectué sur une coupe transversale de chaque éprouvette montre une précipitation de carbures en forme d'aiguilles. Nous n'avons constaté aucune différence visible dans la forme et la densité des précipités entre les plages situées au voisinage du centre et les plages situées au bord de l'échantillon. Les précipités sont d'ailleurs visibles jusqu'à l'extrême bord de chaque éprouvette.

Ces observations confirment que, durant l'austénitisation des éprouvettes, il ne se produit aucune décarburation superficielle susceptible d'introduire une erreur sensible dans les expériences.

EXPÉRIENCES SUR L'ACIER NON ECROUI

Dans tout ce qui suivra, l'origine des temps est comptée à partir de l'époque t_0 où l'éprouvette est introduite dans le four de préchauffage. Dans les cas les plus favorables, les premières mesures ont commencé au temps $t_0 + 3$ minutes. On doit toutefois remarquer que, pendant les toutes premières minutes de l'expérience, les courbes $V(t)$ ne peuvent pas être tracées avec une grande précision. En effet, lorsqu'on introduit l'éprouvette dans le microcalorimètre, on entraîne un peu d'air froid, ce qui perturbe l'expérience; d'autre part, les phénomènes évoluent en général très vite au début; aussi, le terme calculé $b \cdot \frac{ds(t)}{dt}$ de l'équation (1.5) peut devenir grand devant le terme mesuré $a \cdot s(t)$. Or $\frac{ds(t)}{dt}$ s'obtient par dérivation graphique et, par conséquent, n'est connu qu'à 2/100 près. Toutes ces raisons font que l'on ne peut déterminer avec certitude les courbes $V(t)$ qu'au bout de dix minutes environ après l'introduction de l'éprouvette dans le four de préchauffage. Tous les temps seront comptés en minutes.

Nous avons réalisé une série d'expériences dans l'intervalle de température 119 °C-458 °C. Elles ont été faites tous les 20 °C en moyenne. Lorsque la température des expériences croît, apparaissent successivement trois dégagements de chaleur qui peuvent d'ailleurs se superposer partiellement dans certains domaines de températures et que nous allons maintenant analyser.

1° Dans le domaine de températures 119 °C-296 °C, on n'enregistre qu'un seul dégagement de chaleur. Il commence immédiatement après l'introduction de l'éprouvette dans le microcalorimètre. La courbe $V(t)$ correspondante croît très brutalement, atteint un maximum aux environs de la dixième minute et décroît ensuite pour tendre asymptotiquement vers zéro. La figure 2.1. montre la courbe $V(t)$

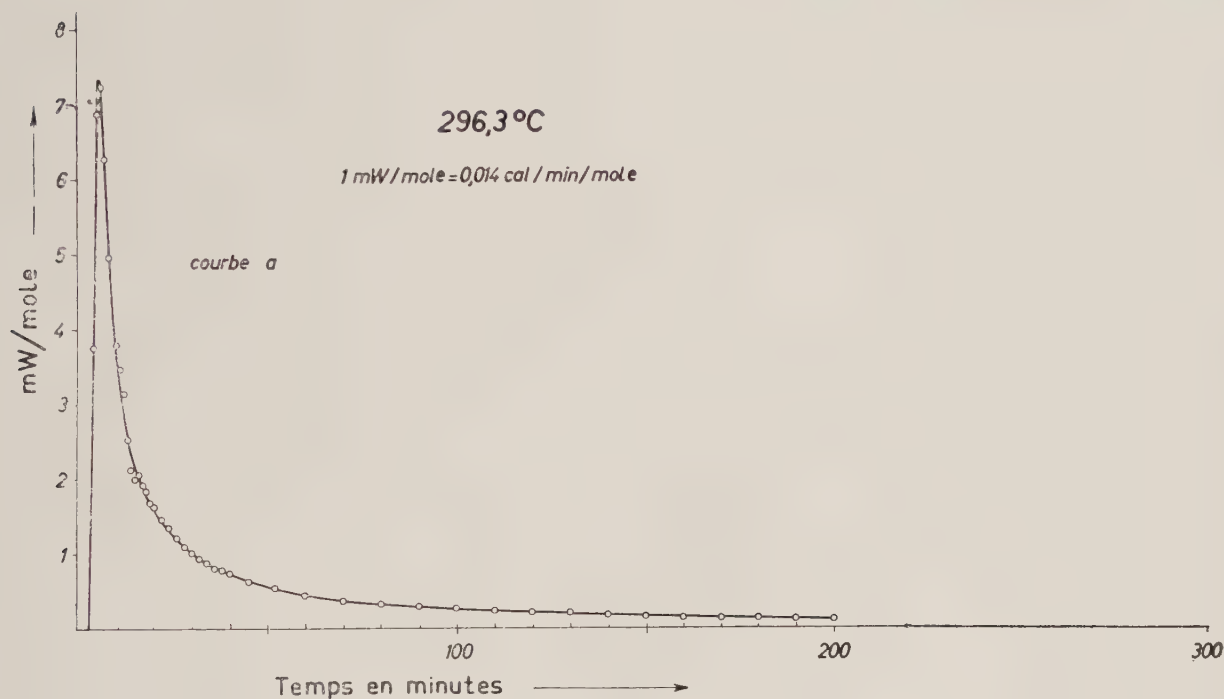


FIG. 2.1.
Austénite non céroie. Courbe microcalorimétrique à 296,3 °C.

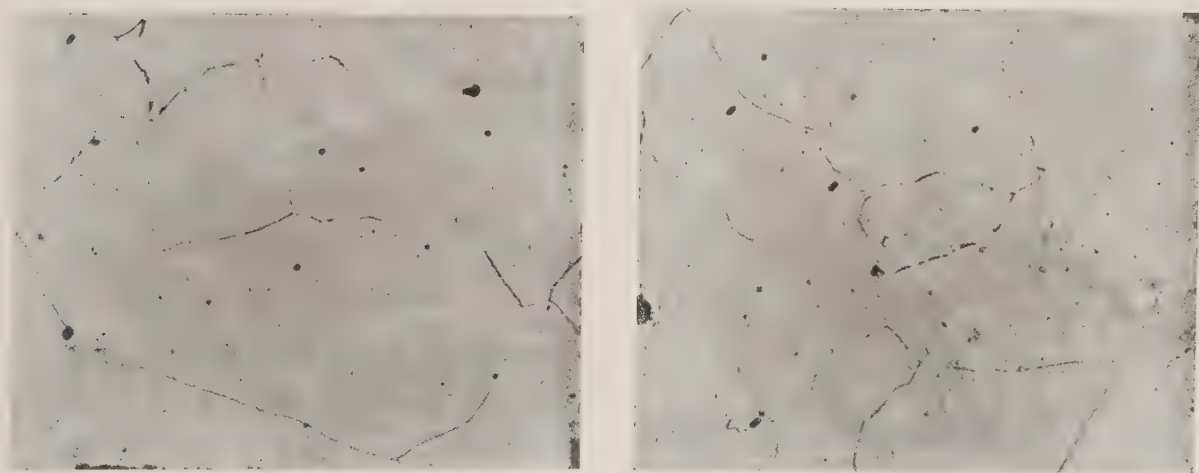


FIG. 2.2.
Austénite non céroie. Maintien isotherme de 210 mn à 297 °C. Attaque Nital. Micrographie optique $\times 640$.



FIG. 2.3.

Austénite non écoruie. Structure à l'état hypertrempé. Attaque Nital. Micrographie optique $\times 640$.

obtenue à 296°C ; il a été possible de mesurer la vitesse de ce dégagement de chaleur pendant une durée de 300 minutes environ, au cours d'une expérience que nous avons poursuivie pendant 7 200 minutes.

Dans le but de déterminer le phénomène responsable de ce dégagement de chaleur,

nous avons refait une expérience à 297°C pendant une durée de 210 minutes. L'éprouvette a ensuite été retirée rapidement du microcalorimètre et trempée à l'eau. Un examen métallographique nous a révélé uniquement une précipitation fine de carbures aux joints des grains comme le montre la figure 2.2. que l'on peut comparer à la microphotographie de la figure 2.3. faite sur une éprouvette immédiatement après austénitisation. Ces précipités sont d'ailleurs faiblement magnétiques²³. Ainsi, le premier dégagement de chaleur correspond à une précipitation de cémentite aux joints des grains.

2° Dans le domaine 319°C - 421°C , on voit, peu de temps après le début du premier dégagement de chaleur, un deuxième dégagement de chaleur beaucoup plus important que le premier. La courbe $V(t)$ correspondante, tangente à l'axe des temps au temps $t = 0$, croît d'autant plus vite que la température est plus élevée jusqu'à un maximum dont la valeur est aussi une fonction croissante de la température; elle décroît ensuite pour tendre asymptotiquement vers zéro quand t tend vers l'infini. A 319°C , les deux dégagements de chaleur sont bien séparés, ainsi que

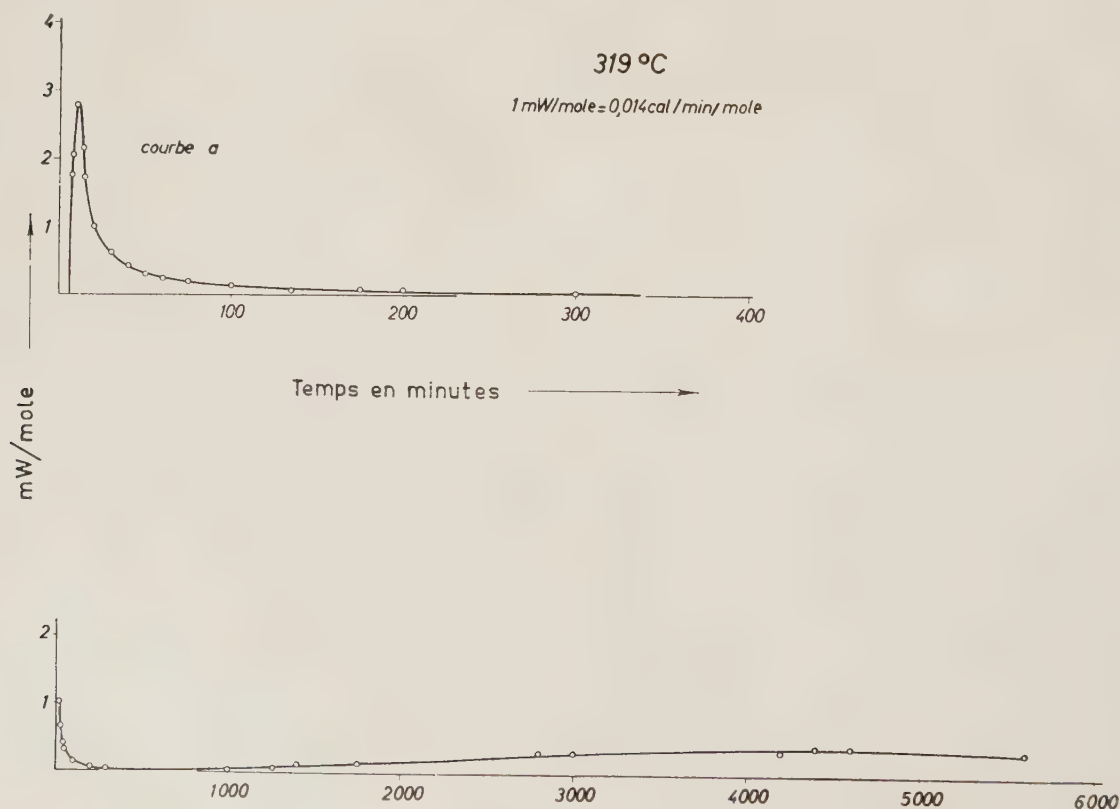


FIG. 2.4.

Austénite non écoruie. Courbe microcalorimétrique à 319°C .

lé montre la figure 2.4. La courbe supérieure *a* représente la vitesse de précipitation des carbures aux joints des grains. La courbe inférieure, dont le maximum se situe à la 4600^e minute, représente la cinétique du deuxième dégagement de chaleur. Un examen métallographique effectué sur cette éprouvette au bout de 6 000 minutes révèle une précipitation de plaquettes qui apparaissent naturellement en coupe sous forme d'aiguilles (fig. 2.5.). Le deuxième dégagement de chaleur est donc causé par la précipitation de ces plaquettes.

3° Pour les températures supérieures à 421 °C, il se produit un troisième dégagement de chaleur visible à 438,5 °C à partir de la 500^e minute. Il se manifeste sur la courbe *V(t)* par une gibbosité apparaissant nettement après le temps correspondant au maximum de la vitesse de précipitation des plaquettes (courbe supérieure de la figure 2.6.). La courbe inférieure de la figure 2.6. représente la vitesse de dégagement de chaleur dû à la précipitation des plaquettes. Une coupe métallographique (fig. 2.7.), effectuée sur une

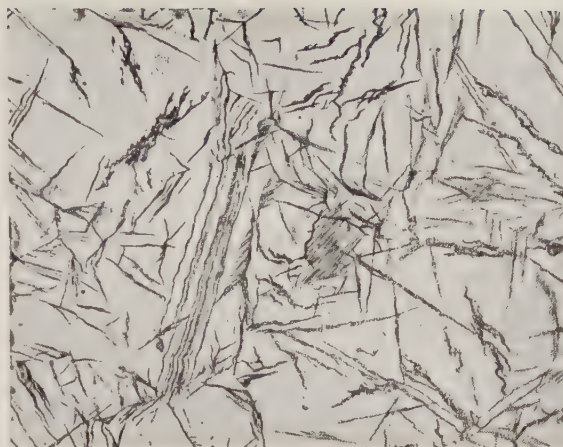


FIG. 2.5.

Austénite non écrouie. Maintien isotherme de 6 000 mn à 319 °C. Attaque Nital. Micrographie optique $\times 640$.

éprouvette maintenue six jours à 438,5 °C, met en évidence une précipitation de nodules composés de perlite très fine comme le montre

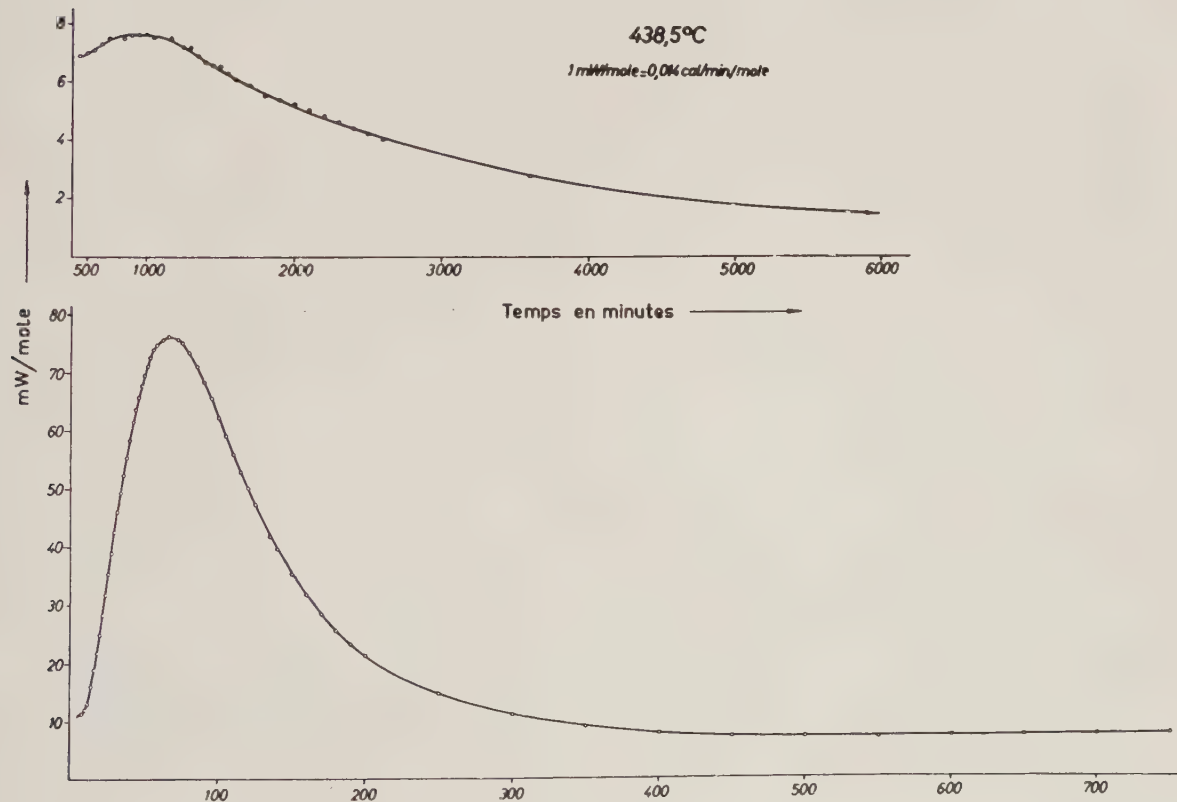


FIG. 2.6.

Austénite non écrouie. Courbe microcalorimétrique à 438,5 °C.

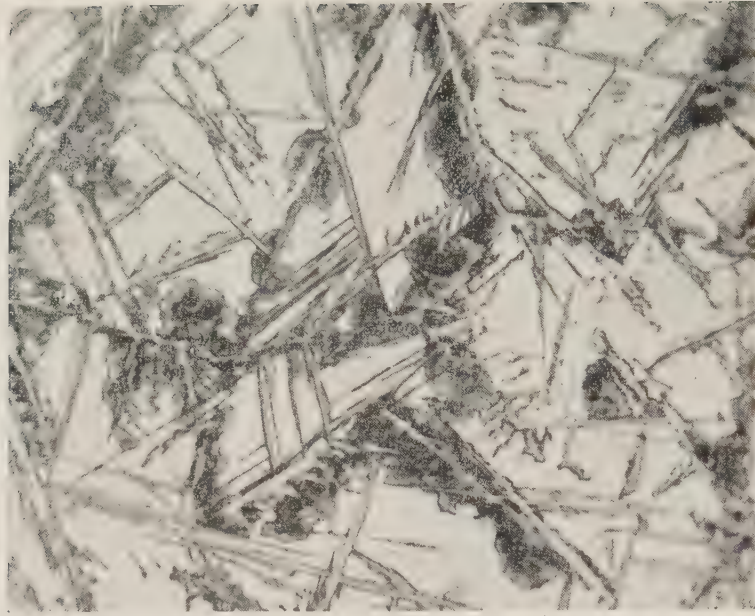


FIG. 2.7.
Austénite non écrouie. Maintien isotherme de 6 jours
à 438,5 °C. Attaque Nital. Micrographie optique $\times 500$.

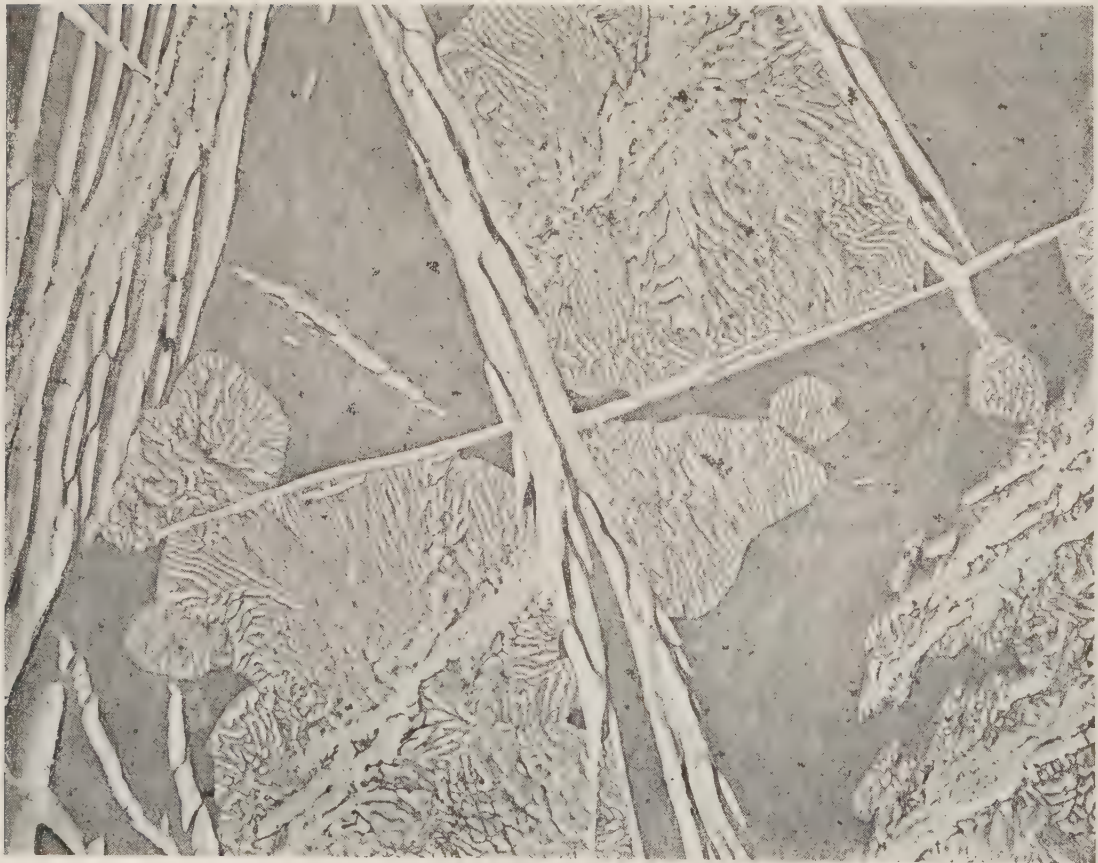


FIG. 2.8.
Austénite non écrouie. Maintien isotherme de 6 jours à 438,5 °C. Attaque à l'acide picrique
à 2 % dans l'alcool. Réplique au Movital. Micrographie électronique $\times 10\,000$.

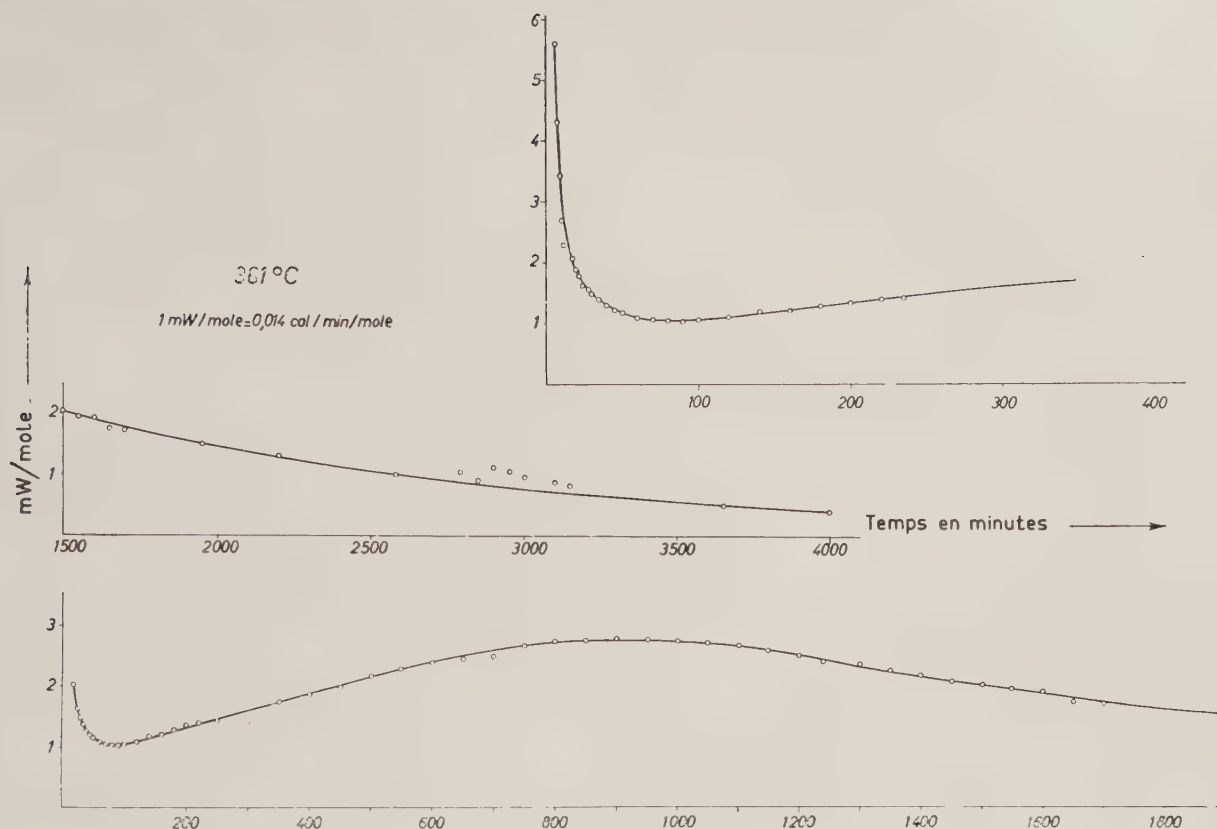


FIG. 2.9.
Austénite non écoruie. Courbe microcalorimétrique à 361 °C.

la micrographie électronique de la figure 2.8. Cette micrographie électronique montre, d'autre part, que les plaquettes ont une structure lamellaire. Des examens aux rayons X²⁴ ont révélé la présence de cémentite et de ferrite. La micrographie électronique permet, d'autre part, de mettre en évidence la continuité entre les lamelles des plaquettes et les lamelles de la perlite fine. Ainsi, le troisième dégagement de chaleur est lié à la précipitation des nodules de perlite très fine que l'on peut appeler aussi troostite.

4° NOTA. — Les phénomènes responsables de ces trois dégagements de chaleur étant maintenant identifiés, nous allons en entreprendre l'étude quantitative. Contrairement à ce qu'il paraîtrait logique, nous commencerons par la cinétique de la précipitation des plaquettes (deuxième dégagement de chaleur) car nous aurons besoin des résultats de cette étude pour entreprendre celle des deux autres phénomènes.

A. — ETUDE DE LA PRÉCIPITATION DES PLAQUETTES

(Deuxième dégagement de chaleur)

Nous avons vu dans ce chapitre (2°) que la cinétique de cette précipitation devient mesurable à partir de 19 °C. Les figures 2.9, 2.10, 2.11, 2.12 représentent les courbes obtenues pour les températures respectives de 361 °C, 378 °C, 398,5 °C et 421 °C. Les résultats obtenus pour les températures de 319 °C et 438,5 °C ont déjà été présentés (fig. 2.4 et 2.6). On voit que les différentes courbes des vitesses de ce dégagement de chaleur conservent la même allure. Toutefois, la vitesse maximum est une fonction croissante de la température, tandis que le temps du maximum est une fonction décroissante de celle-ci.

Dans le but de comparer ces courbes entre elles, nous avons opéré de la façon suivante.

FIG. 2.10.
Austénite non érouie. Courbe microcalorimétrique à 378 °C.

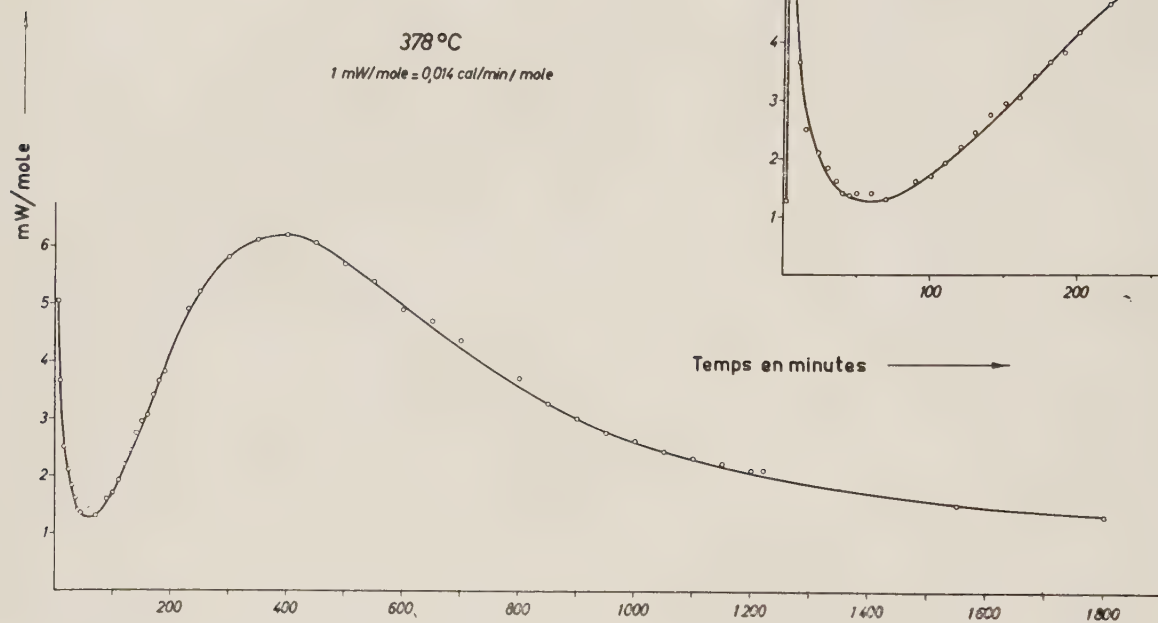
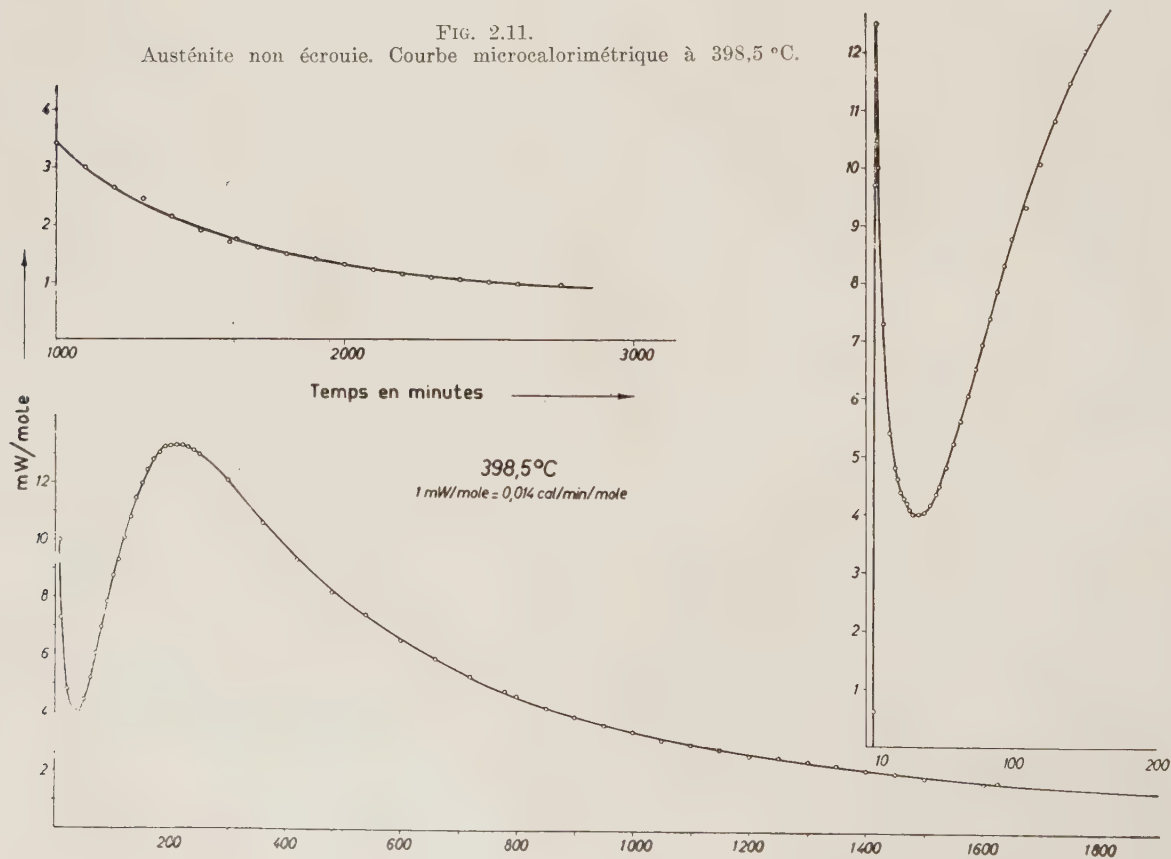


FIG. 2.11.
Austénite non érouie. Courbe microcalorimétrique à 398,5 °C.



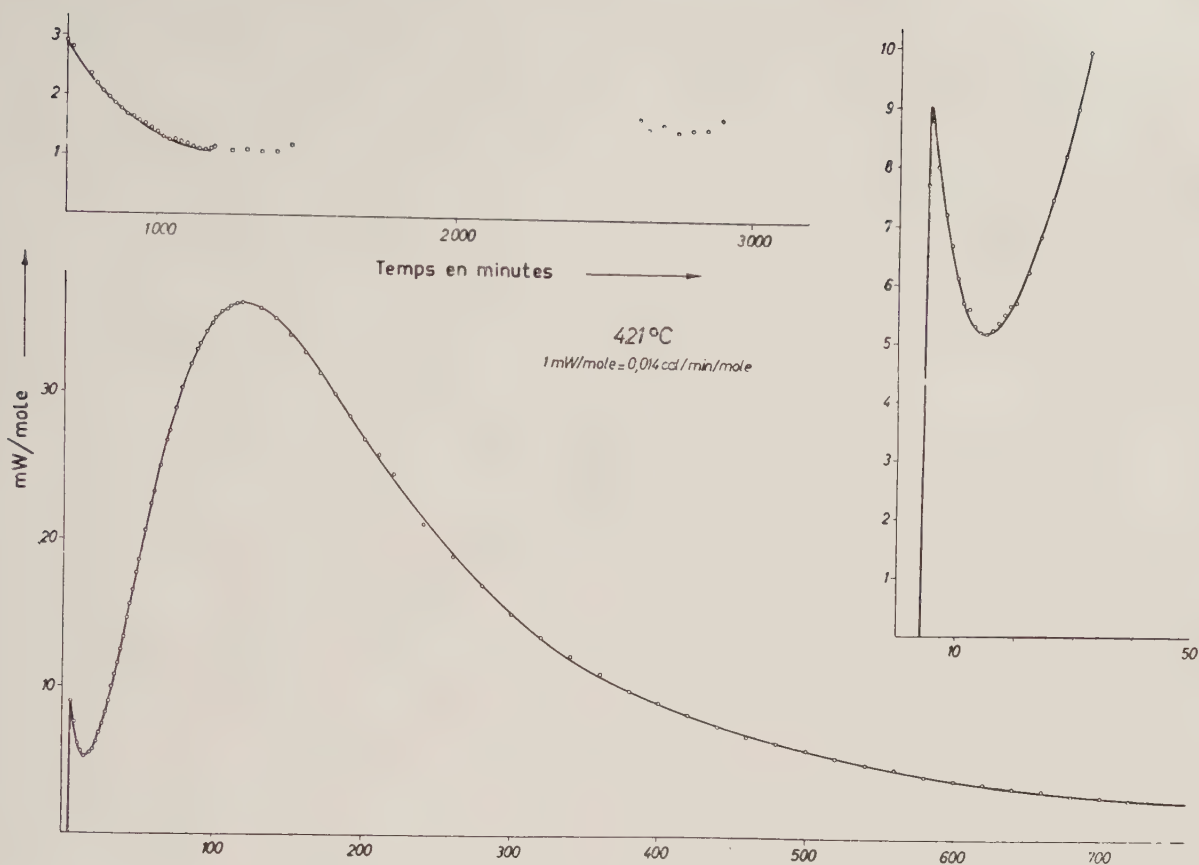


FIG. 2.12.
Austénite non écrouie. Courbe microcalorimétrique à 421 °C.

Soit t_M et $V(t_M)$ l'époque et la vitesse respectives du maximum de chaque courbe; prenons comme nouvelles variables, les variables réduites suivantes :

$$x = \frac{t}{t_M} \quad \text{et} \quad y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$$

ce qui revient à prendre, à chaque tempé-

rature, le temps du maximum comme unité de temps et la vitesse maximum comme unité de vitesse.

Calculons maintenant, pour chaque courbe, y en fonction de x .

Nous obtenons les résultats qui sont consignés dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

Coordonnées réduites des courbes de précipitation des plaquettes

[illegible]

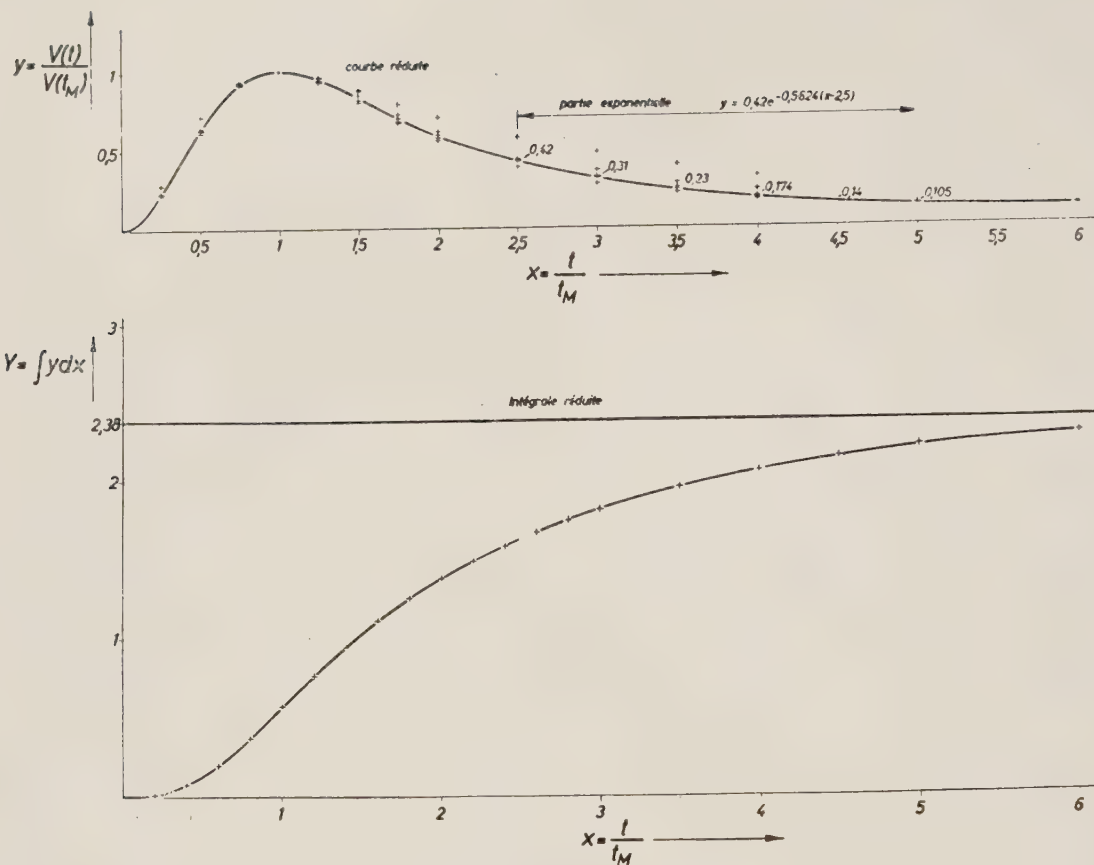


FIG. 2.13.

Austénite non écrouie. Courbe réduite des vitesses de la précipitation des plaquettes et intégrale réduite.

Mise à part l'expérience à 398,5 °C pour laquelle un incident de régulation en fin d'expérience a causé une déviation finale trop forte du galvanomètre, ce qui a entaché d'une légère erreur les évaluations des ordonnées réduites de la courbe correspondante, on voit qu'à une valeur donnée de x correspond une valeur de y sensiblement indépendante de la température.

Les points ainsi obtenus coïncident de façon très satisfaisante et nous permettent de tracer avec une bonne précision une courbe unique (représentée par la courbe supérieure de la figure 2.13) que nous appellerons : « courbe réduite des vitesses de la précipitation des plaquettes ». Les expressions $y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$ et $x = \frac{t}{t_M}$ seront appelées respectivement « vitesse réduite » et « temps réduit ».

La courbe inférieure de la figure 2.13 re-

présente l'intégrale de la courbe réduite des vitesses. Cette courbe intégrale est donc la courbe réduite de la chaleur dégagée par la réaction en fonction du temps; l'ordonnée de l'asymptote représente la valeur limite de cette fonction lorsque le temps réduit tend vers l'infini, c'est-à-dire lorsque la précipitation est achevée. Pour tracer cette intégrale réduite, nous avons intégré graphiquement la courbe réduite des vitesses jusqu'à $x = 2,5$. Pour les valeurs de x supérieures ou égales à 2,5, nous avons remarqué que la fonction exponentielle d'équation $y = 0,42 e^{-0,5624(x-2,5)}$ représente bien la courbe réduite des vitesses jusqu'à $x = 5$ ainsi que le montre le tableau II.

Nous pouvons donc raisonnablement admettre que cette fonction exponentielle représente encore la courbe réelle pour des temps réduits supérieurs à 5 après lesquels la vitesse de dégagement de chaleur est trop faible pour pouvoir être mesurée avec une

TABLEAU II

Comparaison entre la fonction $y = 0,42 e^{-0,5624 (x-2,5)}$ et la courbe réduite des vitesses

x	2,5	3	3,5	4	4,5	5
y calculé	0,42	0,317	0,238	0,181	0,136	0,103
y mesuré	0,42	0,31	0,23	0,174	0,140	0,105
$\frac{y_{\text{cal}} - y_{\text{mes}}}{y_{\text{cal}}}$	0	$+\frac{2,2}{100}$	$+\frac{3,4}{100}$	$+\frac{3,9}{100}$	$-\frac{2,9}{100}$	$-\frac{1,9}{100}$

précision suffisante avec l'appareillage dont nous disposons.

Le calcul de la valeur limite de l'intégrale réduite lorsque le temps réduit x tend vers l'infini se ramène au calcul de l'intégrale

$$\text{définie } Y = \int_0^{\infty} y \, dx.$$

Or :

$$\int_0^{\infty} y \, dx = \int_0^{2,5} y \, dx + \int_{2,5}^{\infty} y \, dx$$

$$\int_0^{2,5} y \, dx = 1,63 : \text{résultat obtenu par intégration graphique}$$

$$\int_{2,5}^{\infty} y \, dx = \int_{2,5}^{\infty} 0,42 \cdot e^{-0,5624 (x-2,5)} \, dx =$$

$$= \frac{0,42}{0,5624} \left| e^{-0,5624 (x-2,5)} \right|_{2,5}^{\infty} = 0,75$$

par conséquent :

$$\int_0^{\infty} y \, dx = 1,63 + 0,75 = 2,38$$

L'existence d'une courbe réduite des vitesses montre bien que dans le domaine de température étudié, rien ne modifie la cinétique de la précipitation des plaquettes. Il est facile, d'autre part, de voir, sur la courbe intégrale, qu'à un temps réduit x_1 , c'est-à-dire, à un temps réel $t_1 = x_1 \cdot t_M$ pour chaque température, s'est déposée la même fraction α_1 de la quantité totale de carbures susceptibles de précipiter. Cette fonction α du temps réduit x sera appelée : « fraction précipitée ».

Dans un travail sur le revenu de la martensite d'un acier non allié à 1,03 % C, Kriesement¹¹ a étudié la cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite résiduelle dans l'intervalle de température 161 °C—217 °C. En employant la méthode des coordonnées réduites que nous avons exposée antérieurement dans une étude sur la cinétique de la transformation de l'austénite des aciers à 12 % de Mn²⁵, il a tracé également la courbe réduite des vitesses. Les deux courbes réduites sont presque identiques, ce qui prouve que la présence de manganèse dans une austénite ne modifie pas le mécanisme de la transformation de celle-ci.

Relation entre la vitesse maximum de la précipitation et la température

La vitesse maximum $V(t_M)$ se produisant, à chaque température, au bout d'un temps t_M tel qu'il correspond à la même fraction précipitée, nous devons donc nous attendre à trouver une relation exponentielle entre $V(t_M)$ et l'inverse de la température absolue T ; le coefficient de l'exponentielle nous fournira immédiatement la valeur de l'énergie d'activation de la réaction. En effet, lorsque dans une transformation, il existe, entre la vitesse V de la réaction mesurée pour un état d'avancement donné et la température absolue, une relation du type $V = A \cdot e^{-Q/T}$, l'énergie d'activation Q de la réaction est égale à :

$$\alpha \cdot R \quad (2.1)$$

R étant la constante des gaz parfaits.

Nous avons donc mesuré la vitesse maximum de la précipitation en fonction de la température θ . Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

TABLEAU III

Vitesse maximum $V(t_M)$ en fonction de la température

θ °C	T °K	$\frac{10^3}{T}$	$V(t_M)$ en cal/mn/ mole d'acier	$\log_e V(t_M)$
319	592	1,689	0,00576	— 5,156
361	634	1,577	0,0403	— 3,211
378	651	1,536	0,0893	— 2,415
398,5	671,5	1,489	0,1921	— 1,650
421	694	1,441	0,5371	— 0,622
438,5	711,5	1,405	1,1088	0,103

Le graphique de la figure 2.14 montre qu'il existe bien une relation linéaire entre le logarithme de la vitesse maximum et l'inverse de la température absolue. De l'équation de la droite ainsi obtenue dans ce système de coordonnées, on déduit immédiatement la relation cherchée :

$$V(t_M) = e^{+26,76} e^{-\frac{19\,000}{T}} \quad (2.2)$$

$V(t_M)$ étant exprimé en calorie/minute/mole d'acier.

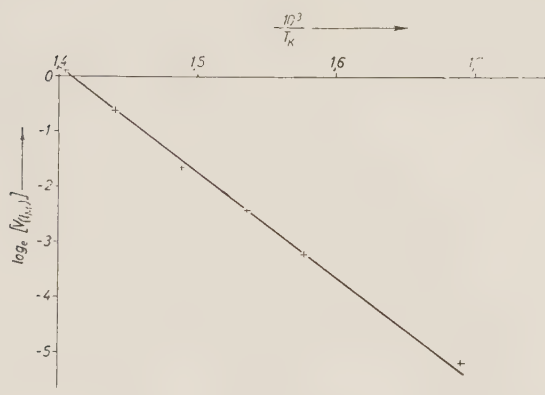


FIG. 2.14.

Austénite non écrouie. Graphique donnant le logarithme népérien de la vitesse maximum en fonction de l'inverse de la température absolue.

D'après (2.1), l'énergie d'activation de la précipitation des plaquettes est donc égale à :

$$Q = R \cdot 19\,000 = 38\,000 \text{ calories/mole}$$

L'énergie d'activation de la précipitation des plaquettes est sensiblement plus grande que celle de la diffusion du carbone dans une austénite non alliée à 1,2 % C telle qu'on peut la déduire des mesures de C. Wells, W. Batz et R. F. Mehl²⁶. On trouve, en effet, pour la diffusion du carbone une énergie d'activation égale à $30\,000 \pm 2\,000$ calories/mole.

Il semble donc que le manganèse élève l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans l'austénite, ce qui concorde avec le fait expérimental que le manganèse ralentit la vitesse de la transformation de l'austénite.

Relation entre le temps t_M du maximum de la vitesse de la précipitation et la température

Pour déterminer avec précision le temps t_M du maximum de la vitesse de la précipitation à une température donnée, nous avons opéré de la façon suivante : la courbe $V(t)$ a été redessinée à plus grande échelle dans le voisinage de son maximum ; à l'aide d'une dérivation graphique, nous avons tracé, en fonction du temps, la courbe $\frac{dV(t)}{dt}$ dont le point d'intersection avec l'axe des temps fournit avec une très bonne précision le temps t_M du maximum de la courbe $V(t)$ considérée.

L'erreur absolue commise sur la détermination de t_M est de ± 1 minute à 398,5 °C. La valeur de t_M étant égale à 210 minutes à cette température, on voit que l'erreur relative est de 1/200.

Des considérations théoriques sur la ciné-

tique des précipitations, développées par Kriksen et Wever¹⁰, laissent prévoir, dans le cas des transformations par germination et croissance, une relation exponentielle entre le temps du maximum de la vitesse et l'inverse de la température absolue T. Nous avons donc recherché une telle relation pour nos expériences en calculant les valeurs des $\log_e (t_M)$ et les valeurs de $\frac{10^3}{T}$ correspondantes.

Le tableau IV résume les résultats obtenus.

a) Il est possible de déterminer avec une grande sûreté la cinétique de la précipitation des plaquettes aux basses températures où le phénomène est trop lent pour être mesurable par une technique quelconque.

Il suffit, en effet, de multiplier les abscisses et les ordonnées de la courbe réduite des vitesses respectivement par les valeurs de t_M donnés par l'équation (2.3) et par les valeurs de $V(t_M)$ données par l'équation (2.2).

TABLEAU IV

Temps du maximum t_M en fonction de la température

θ °C	T °K	$\frac{10^3}{T}$	t_M en mn	$\log_e (t_M)$
319	592	1,689	4 600	8,433
361	634	1,577	930	6,834
378	651	1,536	393	5,972
398,5	671,5	1,489	210	5,346
421	694	1,441	118	4,770
438,5	711,5	1,405	67	4,204

Le graphique de la figure 2.15 montre que les points de coordonnées $\frac{10^3}{T}$, $\log_e t_M$ s'alignent de façon tout à fait satisfaisante. De l'équation de la droite obtenue, on déduit aisément la relation cherchée :

$$t_M = e^{-17,34} \cdot e^{\frac{15\,300}{T}} \quad (2.3)$$

le temps t_M étant exprimé en minutes.

Conséquences de l'existence de la courbe réduite des vitesses et des relations entre la vitesse maximum, le temps du maximum et la température

De l'existence de la courbe réduite des vitesses et des relations (2.2) et (2.3), nous allons tirer un certain nombre de conséquences importantes que nous allons examiner successivement dans les paragraphes suivants.

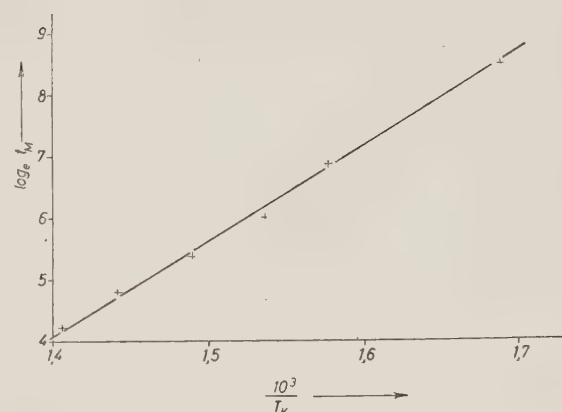


FIG. 2.15.

Austénite non écoruic. Graphique donnant le logarithme népérien du temps du maximum en fonction de l'inverse de la température absolue.

b) On peut déterminer, à toute température, la quantité de chaleur $Q(t)$ (exprimée en calories par mole d'acier) fournie en fonction du temps ainsi que la quantité de chaleur totale $Q(\infty)$ dégagée par la transformation. Il suffit de multiplier les ordonnées de la

courbe intégrale réduite de la figure 2.13. par le produit :

$$\begin{aligned}
 k &= V(t_M) \cdot t_M \\
 &= e^{+26,76} : e^{-\frac{19\,000}{T}} \cdot e^{-17,34} \cdot e^{+\frac{15\,300}{T}} \\
 &= e^{+9,42} \cdot e^{-\frac{3,700}{T}} \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

trent que *le volume total de plaquettes susceptible de se déposer est une fonction croissante de la température*; cette fonction est la fonction *k* elle-même.

Nous avons pu faire la preuve de la validité de cette conclusion grâce à l'expérience que nous allons décrire.

TABLEAU V

Quantité de chaleur dégagée par la précipitation des plaquettes en fonction de la température

Température en degrés centigrades	319	361	378	398,5	421	438,5
Température en degrés Kelvin ..	592	634	651	671,5	694	711,5
<i>k</i> (en calories/mole d'acier)	23,7	35,3	42,2	49	57,6	67,8
$Q(\infty) = 2,38 \cdot k$ (en calories/mole d'acier)	56,4	85	101	118	137	161

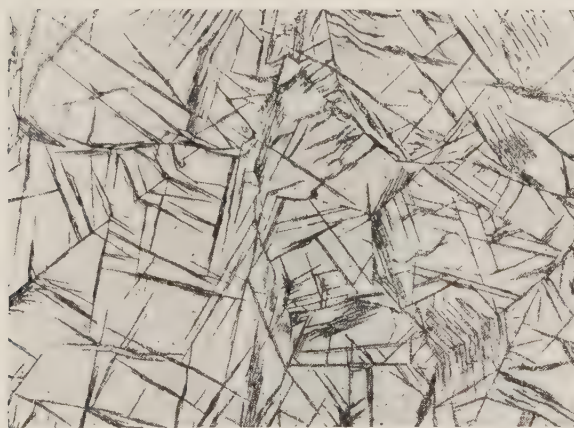


FIG. 2.16.

Austénite non écaillée. Maintien de 15 jours à 320 °C. Taux de précipitation = 90 %. Attaque Nital. Micrographie optique $\times 575$.

le passage des temps réduits aux temps réels se faisant à l'aide de l'équation (2.3).

Le coefficient *k*, ainsi que la quantité de chaleur totale $Q(\infty)$ sont donnés, en fonction de la température, par le tableau V.

La quantité de chaleur dégagée étant proportionnelle au volume de plaquettes précipitées et la chaleur de formation des plaquettes étant pratiquement indépendante de la température, comme nous le démontrerons plus loin, le tableau V et l'équation (2.4) mon-

tront que *le volume total de plaquettes susceptible de se déposer est une fonction croissante de la température*; cette fonction est la fonction *k* elle-même.

L'éprouvette A a été maintenue pendant 15 jours à 320 °C.

L'éprouvette B a été maintenue pendant 16 heures à 400 °C.

Ces temps ont été choisis de telle sorte qu'à chaque température, 90 % des plaquettes se soient déposées. La figure 2.16 représente une

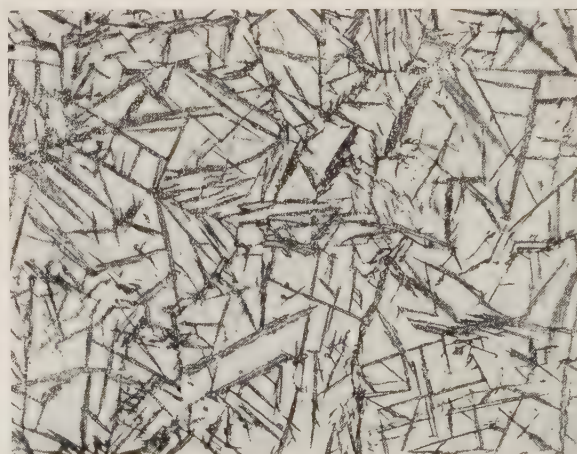


FIG. 2.17.

Austénite non écaillée. Maintien de 16 heures à 400 °C. Taux de précipitation = 90 %. Attaque Nital. Micrographie optique $\times 575$.

microphotographie de l'éprouvette A, et la figure 2.17 une micrographie de l'éprouvette B, prises au même grossissement.

Il est facile de voir que le volume de plaquettes déposées est plus grand dans l'éprouvette B que dans l'éprouvette A, ce qui confirme nos calculs.

Nous avons choisi de faire déposer 90 % des plaquettes et non 20 % par exemple, car lorsque la précipitation est presque achevée, une erreur, même relativement importante sur la durée du traitement thermique n'introduit qu'une erreur très faible sur la détermination de la fraction transformée. La méthode de calcul du temps au bout duquel, pour une température donnée, une certaine fraction de la quantité totale de plaquettes s'est déposée, sera indiquée ci-dessous au paragraphe d.

c) Le calcul de l'énergie d'activation de la réaction a été rendu possible grâce à l'existence de la courbe réduite. Nous avons vu (p. 24) que sa valeur est égale à 38 000 calories/mole.

d) Calcul des courbes d'égal taux de précipitation des plaquettes en fonction du temps et de la température.

Ce calcul se fait très aisément à l'aide de l'intégrale réduite des vitesses (fig. 2.13 : courbe inférieure) et de l'équation (2.3).

En effet, proposons-nous de calculer, pour une température donnée θ_0 °C soit T_0 ° ab-

solus, les temps t_1, t_2, t_3 correspondant aux fractions déposées $\alpha_1 = 30 \%$, $\alpha_2 = 60 \%$, $\alpha_3 = 90 \%$.

Les fractions $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ correspondent, sur l'axe des ordonnées de la courbe intégrale réduite, à des points d'ordonnées respectives

$$y_1 = 2,38 \cdot 0,3 = 0,714 \quad y_2 = 2,38 \cdot 0,6 = 1,428$$

$$y_3 = 2,38 \cdot 0,9 = 2,142$$

Menons par ces points des parallèles à l'axe des abscisses, l'abscisse de leur intersection

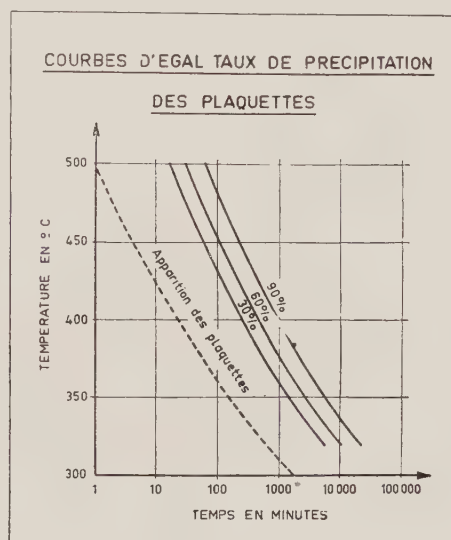


FIG. 2.18.

Austénite non écrouie. Courbes calculées d'égal taux de précipitation et du temps d'apparition des plaquettes.

TABEAU VI

Taux de précipitation des plaquettes en fonction du temps et de la température

Température en degrés centigrades	300	350	400	450	500
Température en degrés Kelvin	573	623	673	723	773
Temps en minutes (taux de précipitation: 30 %)	13 300	1 560	251	52,7	13,4
Temps en minutes (taux de précipitation : 60 %)	24 240	2 842	458	96,4	24,5
Temps en minutes (taux de précipitation: 90 %)	52 660	6 170	994	209	53,2

avec la courbe intégrale fournit les temps réduits correspondants, soit :

$$x_1 = 1,144 \quad x_2 = 2,09 \quad x_3 = 4,54$$

Les temps réels t_1, t_2, t_3 pour une température donnée θ_0 °C soit T_0 °K sont tels que :

$$t_1 = x_1 \cdot t_M \quad t_2 = x_2 \cdot t_M \quad t_3 = x_3 \cdot t_M$$

t_M étant donné par la formule (2.3).

Les équations des courbes d'égal taux de précipitation des plaquettes en fonction du temps t exprimé en minutes et de la température T seront donc égales à :

Taux de précipitation : 30 %.

$$t = 1,144 \cdot e^{-17,34} \cdot e^{\frac{15\,300}{T}} \quad (2.5)$$

Taux de précipitation : 60 %

$$t = 2,09 \cdot e^{-17,34} \cdot e^{\frac{15\,300}{T}} \quad (2.6)$$

Taux de précipitation : 90 %

$$t = 4,54 \cdot e^{-17,34} \cdot e^{\frac{15\,300}{T}} \quad (2.7)$$

Le tableau VI donne les résultats obtenus pour différentes températures.

Les courbes correspondantes sont tracées en traits pleins sur le graphique de la figure 2.18.

Sur ce graphique, on voit également une courbe tracée en pointillés et indiquée : apparition des plaquettes. Nous allons définir cette courbe dans le paragraphe suivant et montrer comment on peut la calculer.

e) Calcul du temps d'apparition au microscope des premiers précipités de plaquettes en fonction de la température (grossissement du microscope : 500 fois).

Le calcul que nous allons développer repose sur les hypothèses suivantes :

1° Dans des conditions d'observation invariables (dans le cas présent, examen au microscope optique : grossissement 500), on ne voit les premiers précipités de plaquettes que lorsqu'une certaine quantité de celles-ci (toujours la même quelle que soit la température) s'est déposée.

2° La chaleur de formation des carbures constituant les plaquettes peut être considérée

comme constante dans le domaine de température étudié.

La courbe réduite des vitesses peut s'assimiler jusqu'au temps réduit $x = 0,14$ à une parabole d'équation :

$$y = 3,24 \cdot x^2 \quad (2.8)$$

or, $x = \frac{t}{t_M}$ et $y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$ d'où, en reportant

dans (2.8), on obtient :

$$V(t) = V(t_M) \cdot 3,24 \left(\frac{t}{t_M} \right)^2 \quad (2.9)$$

Si le temps t d'apparition des premiers précipités en plaquettes correspond toujours à la même quantité de carbure déposé et si la chaleur de formation de ce carbure ne varie pas dans l'intervalle de température considéré ce temps t sera défini par l'équation :

$$\int_0^t V(t) dt = K \quad (2.10)$$

K étant une constante qui dépend des conditions d'observation.

Remplaçons, dans l'équation (2.10), $V(t)$ par sa valeur tirée de (2.9), nous obtenons :

$$\int_0^t 3,24 \cdot V(t_M) \cdot \left(\frac{t}{t_M} \right)^2 dt = K \quad (2.11)$$

d'où, en effectuant l'intégration :

$$3,24 \cdot \frac{V(t_M)}{t_M^2} \cdot \frac{t^3}{3} = K \quad (2.12)$$

et, par conséquent :

$$t = \sqrt[3]{\frac{3K}{3,24}} \cdot \sqrt[3]{\frac{t_M^2}{V(t_M)}} \quad (2.13)$$

En remplaçant dans l'équation (2.13) t_M et $V(t_M)$ par leur valeur tirée des équations (2.3) et (2.2), nous obtenons :

$$\begin{aligned} t &= \sqrt[3]{\frac{3K}{3,24}} \cdot \sqrt[3]{\frac{(e^{-17,34})^2 \cdot \left(e^{\frac{15\,300}{T}}\right)^2}{e^{26,76} \cdot e^{-\frac{19\,000}{T}}}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{K}{1,08}} \cdot \sqrt[3]{e^{-61,44}} \cdot \sqrt[3]{\frac{49\,000}{e^{-\frac{19\,000}{T}}}} \quad (2.14) \end{aligned}$$

$$\text{d'où } t = \sqrt[3]{\frac{K}{1,08}} \cdot e^{-20,48} \cdot e^{\frac{16\,500}{T}} \quad (2.15)$$

le temps t étant exprimé en minutes et la température T en degrés Kelvin.

Nous ne pouvons pas déterminer la constante K par le calcul car nous ne pouvons pas savoir *a priori* quelle quantité de carbure doit se déposer pour devenir visible dans des conditions d'observation données (ici : microscope optique de grossissement 500). Il est donc nécessaire de recourir à une expérience pour fixer cette constante K .

Des recherches métallographiques ont montré qu'à 450 °C, soit 723 °K, les premières aiguilles apparaissent au bout de 4 minutes. En portant ces valeurs dans l'équation (2.15), nous obtenons :

$$4 = \sqrt[3]{\frac{K}{1,08}} \cdot e^{-20,48} \cdot e^{\frac{16\,500}{723}} \\ = \sqrt[3]{\frac{K}{1,08}} \cdot e^{2,34} \quad (2.16)$$

$$\text{c'est-à-dire } K = 69,12 \cdot e^{-6,72} \quad (2.17)$$

En portant cette valeur de K dans la formule (2.15), nous obtenons, entre le temps t d'apparition des plaquettes et la température absolue T , la relation :

$$t_{\text{minutes}} = 4 \cdot e^{-22,82} \cdot e^{\frac{16\,500}{T}} \quad (2.18)$$

sous réserve des hypothèses que nous avons formulées au début de ce paragraphe et dans

TABLEAU VII
Temps d'apparition des premières plaquettes

TEMPÉ- RATURE en °C	DÉTERMINATION théorique d'après l'équa- tion (2.18)	DÉTERMINATION métallographique (microscopique optique : gross. 500)
300	28 heures	une trentaine d'heures
400	22 minutes	entre 8 et 15 mn
450	4 minutes	4 mn
500	55 secondes	entre 1 et 2 mn

le domaine de température correspondant à l'existence d'une courbe réduite des vitesses.

A l'aide de la formule (2.18), nous avons calculé les temps d'apparition des premiers précipités pour les températures de 300 °C, 400 °C et 500 °C. Parallèlement, des déterminations métallographiques ont été faites aux mêmes températures.

Les résultats suivants (tableau VII) ont été obtenus.

L'accord entre les déterminations théoriques et métallographiques est donc excellent malgré les hypothèses très simples à partir desquelles nous avons développé notre calcul.

Dans un travail sur le traitement thermique et les propriétés mécaniques de durcissement des aciers au manganèse, Sudhansuranjan Pramanik, K. Roesch et H. K. Gorlich²⁷ ont étudié en particulier quelques structures de la décomposition de l'austénite d'aciers à diverses teneurs en manganèse et en carbone. Après un maintien isotherme de 3 heures à 350 °C de l'austénite d'un acier semblable au nôtre quant à la composition chimique, on voit sur la microphotographie (au grossissement 500) donnée par les auteurs (fig. 6 de leur publication) un début de précipitation de carbures. Il est facile de calculer à l'aide de la formule (2.18) qu'à 350 °C, le temps d'apparition des premières précipitations serait de 2 h 40. Là encore, l'accord entre la détermination théorique et la détermination expérimentale est excellent.

La courbe représentative du temps d'apparition des plaquettes, en fonction de la température, est dessinée en pointillés sur le graphique de la figure 2.18. On remarque que dans le diagramme $\log t, T$ cette courbe n'est pas parallèle aux courbes d'égal taux de précipitation. En effet, un taux de précipitation constant α correspond à une quantité de plaquettes déposées qui est une fonction croissante de la température, alors que la quantité de plaquettes qui doit se déposer pour devenir visible au microscope peut être considérée comme indépendante de la température.

Pour effectuer le calcul que nous venons d'exposer dans ce paragraphe, nous avons intégré l'équation représentative de la courbe réduite des vitesses à partir du temps $t = 0$. Ceci montre que la précipitation des plaquettes commence immédiatement après la mise en température de l'éprouvette : il n'y a donc pas de temps d'incubation pour ce phénomène.

Remarques

sur les résultats des paragraphes *d* et *e*

Les résultats théoriques que nous avons obtenus dans les paragraphes *d* et *e* nous paraissent apporter d'intéressantes précisions

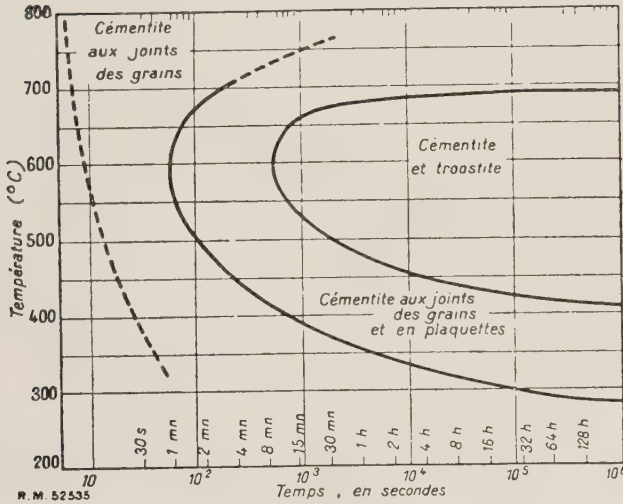


FIG. 2.19.

Diagramme de transformation de l'acier utilisé d'après Collette et al. (Référence 23.)

sur le diagramme T.T.T. de cet acier. Les déterminations métallographiques d'un diagramme T.T.T. présentent, en effet, une indétermination notable. Nous donnons à titre comparatif deux diagrammes T.T.T. obtenus par divers auteurs ²³ et ²⁸ (fig. 2.19 et 2.20).

f) Calcul du seuil d'apparition des plaquettes au microscope optique.

Nous avons calculé (paragraphe *e*) qu'à 400 °C le temps d'apparition des plaquettes est de 22 minutes environ et nous savons qu'à cette température l'époque du maximum de la vitesse de réaction est de 210 minutes. Le temps réduit d'apparition des plaquettes est donc égal à $\frac{22}{210} \approx 0,1$.

Intégrons entre 0 et 0,1 l'équation de la parabole représentative du début de la courbe réduite des vitesses, nous obtenons :

$$\int_0^{0,1} 3,24 x^2 dx = \frac{3,24}{3} \left| x^3 \right|_0^{0,1} = 1,08 \cdot 10^{-3}$$

A 400 °C, le facteur multiplicatif *k* [équation (2.4)] étant égal à 50, la quantité de chaleur développée est donc égale à :

$50 \cdot 1,08 \cdot 10^{-3} = 5,4 \cdot 10^{-2}$ calories/mole d'acier.

Or, la chaleur totale dégagée, à cette température, par la précipitation complète des plaquettes est égale à :

$$50 \cdot \int_0^\infty y dx = 50 \cdot 2,38 = 119 \text{ calories-mole d'acier.}$$

Par conséquent, le seuil d'apparition au microscope de la précipitation des plaquettes correspond à la fraction :

$$\frac{5,4 \cdot 10^{-2}}{119} = 4,5 \cdot 10^{-4}$$

de la quantité totale susceptible de se déposer.

On voit ainsi que le microscope optique est sensible à l'apparition d'une très petite quantité de phase nouvelle dans une matrice.

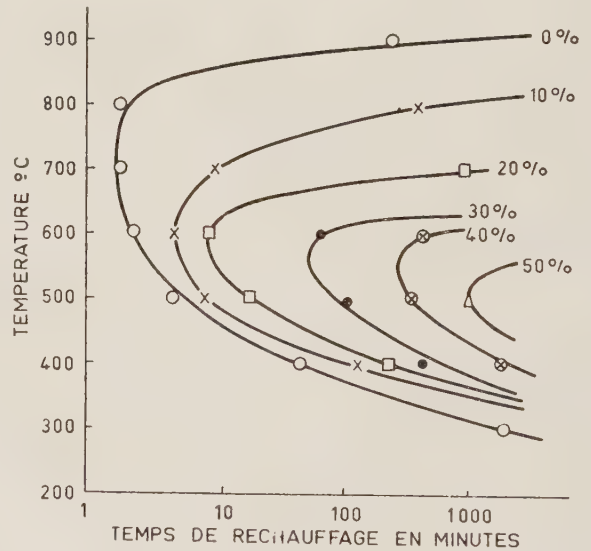


FIG. 2.20.

Diagramme de transformation d'un acier à 12,5 % Mn et 1,2 % d'après Irvine et Pickering. (Référence 3.28.)

B. — ETUDE DE LA PRÉCIPITATION DE LA TROOSTITE

(Troisième dégagement de chaleur)

Nous avons déjà montré (fig. 2.6, courbe supérieure) la courbe *V* (*t*) à 438,5 °C. La figure 2.21 (courbe supérieure) présente celle que l'on obtient à 458 °C.

Dans les deux cas, l'allure de la courbe $V(t)$ est la même. Toutefois, on voit le troisième dégagement de chaleur produit par la précipitation de la troostite plus rapidement à 458 °C qu'à 438,5 °C. La gibbosité est également beaucoup plus marquée à 458 °C.

La vitesse mesurée $V(t)$ est la somme de la vitesse du dégagement de chaleur dû à la fin de la précipitation des plaquettes et de la vitesse du dégagement de chaleur de la troostite. Pour étudier la cinétique de la pré-

vitesses du deuxième dégagement de chaleur se représente très bien par la fonction

$$y = 0,42 e^{-0,5624 (x - 2,5)}$$

Nous avons d'ailleurs admis, dans le calcul de l'intégrale définie $\int_0^\infty y dx$ que cette fonction était encore valable pour des temps réduits supérieurs à 5. Nous allons voir que cette hypothèse était légitime.

En effet, nous allons extrapoler jusqu'au

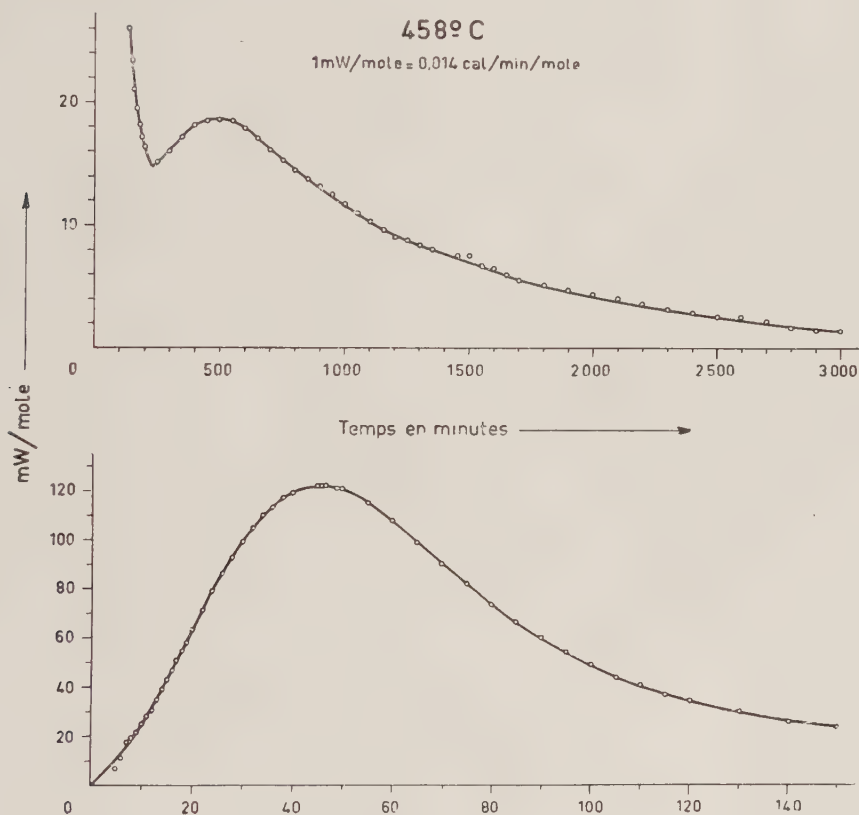


FIG. 2.21.
Austénite non écrouie. Courbe microcalorimétrique
à 458 °C.

cipitation de la troostite, il convient donc de retrancher, de la courbe expérimentale $V(t)$, la courbe correspondant à la précipitation des plaquettes.

Or, nous avons vu (tableau II) que, à partir du temps réduit $x = 2,5$ jusqu'au temps réduit $x = 5$ au delà duquel la cinétique de la précipitation est trop faible pour pouvoir être mesurée avec précision, la courbe réduite des

temps réduit $x = 16$ les courbes de précipitation des plaquettes en procédant de la façon suivante :

Soit, pour une température θ °C, t_M le temps de la vitesse maximum de la précipitation des plaquettes; au temps $t = x \cdot t_M$ avec $x > 2,5$, l'ordonnée de la courbe extrapolée sera égale à :

$$V(t) = A \cdot e^{-0,5624 (x - 2,5)}$$

TABLEAU VIII
Valeur de la fonction $y = e^{-0,5624 (x - 2,5)}$

x	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16
$e^{-0,5624 (x - 2,5)}$	0,755	0,430	0,245	0,140	0,080	0,045	0,026	0,0148	0,0048	0,00155	0,0005

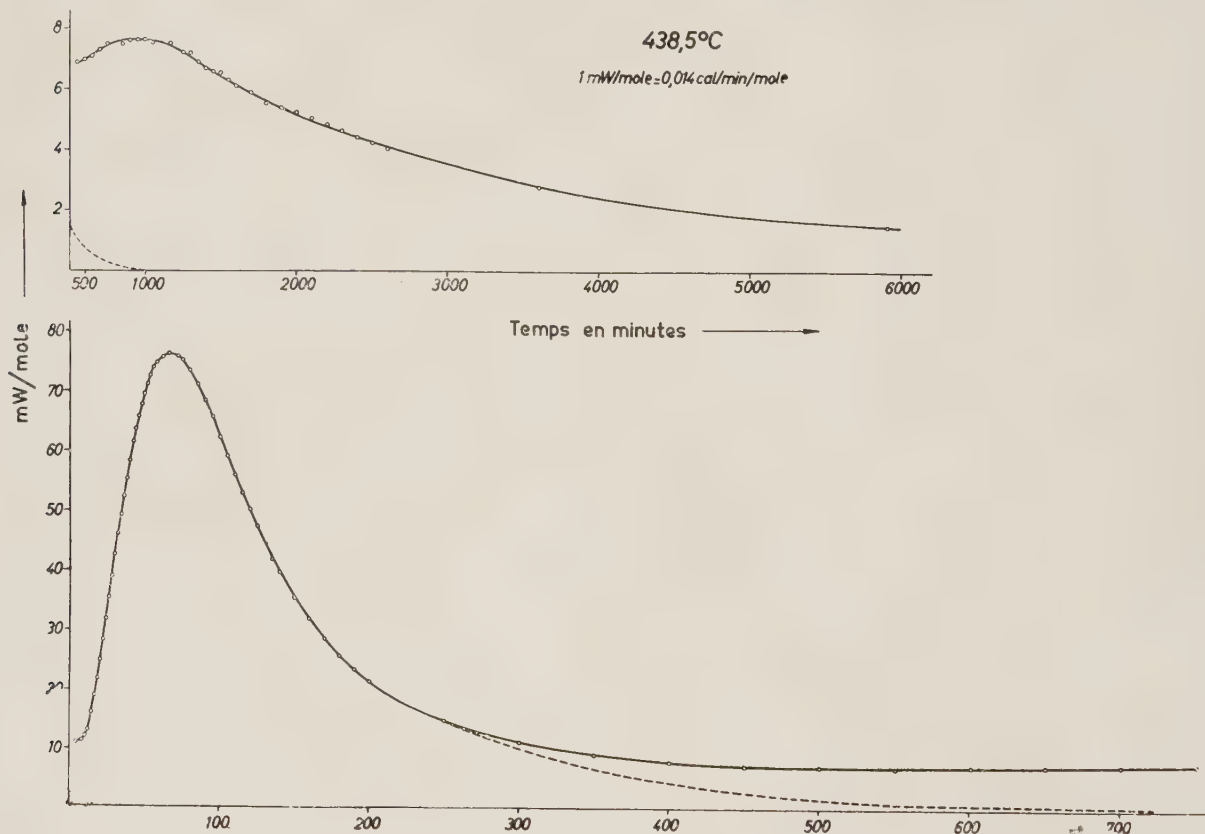


FIG. 2.22.
Austénite non écoruie. Courbe microcalorimétrique à 438,5 °C. En pointillé : courbe calculée de la précipitation des plaquettes.

A étant égal à la valeur mesurée $V(t)$ au temps $t = 2,5 t_M$.

Le tableau VIII donne les valeurs de la fonction $y = e^{-0,5624 (x - 2,5)}$ pour différentes valeurs de x .

Les courbes calculées sont tracées en pointillés sur les graphiques des figures 2.22 et 2.23. Par soustraction, nous obtenons donc les courbes des vitesses de dégagement de chaleur de la précipitation de troostite (fig. 2.24).

Nous voyons que ces courbes ont une allure analogue à celles relatives à la précipitation des plaquettes mais il est visible que la pré-

cipitation de la troostite ne commence pas à l'instant $t = 0$.

L'époque t'_M du maximum de chaque courbe se détermine immédiatement par le procédé de dérivation graphique que nous avons employé pour la précipitation des plaquettes. La détermination de l'époque t'_0 de l'origine de chaque dégagement de chaleur ne peut se faire que par approximations successives.

t'_0 est obtenu de la façon suivante : nous estimons d'abord, sur le graphique 2.24 l'époque t'_0 pour une courbe; portons maintenant sur l'axe des temps des points $t_1, t_2, \dots, t_n$, tels que :

$$t_1 = t'_0 + x_1(t'_M - t'_0), t_2 = t'_0 + x_2(t'_M - t'_0), \dots, t_n = t'_0 + x_n(t'_M - t'_0)$$

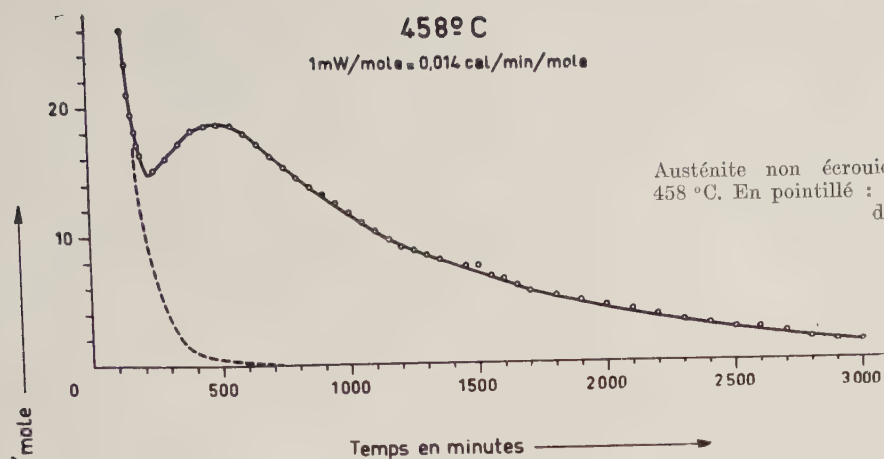


FIG. 2.23.

Austénite non érouie. Courbe microcalorimétrique à 458 °C. En pointillé : courbe *calculée* de la précipitation des plaquettes.

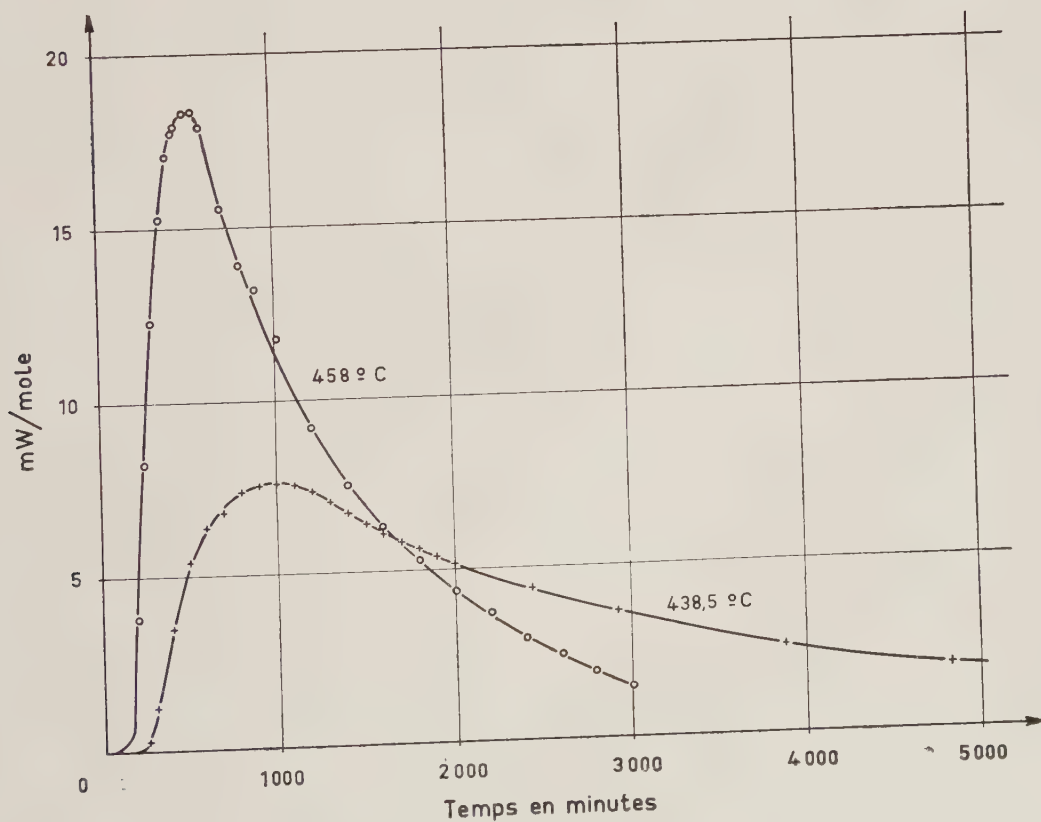
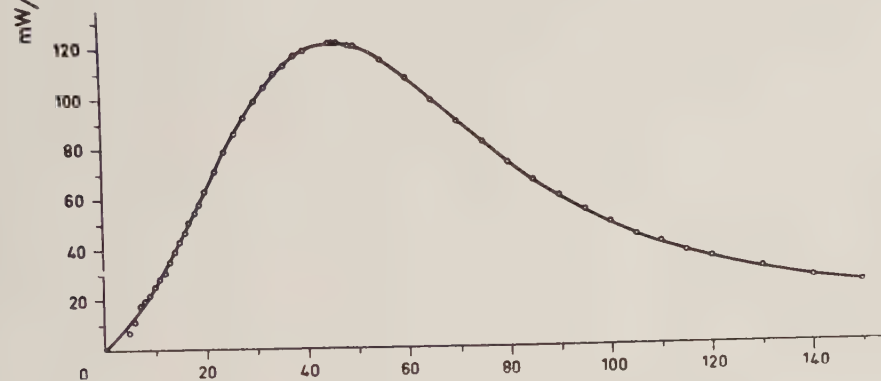


FIG. 2.24.

Austénite non érouie. Courbes (obtenues par soustraction) de la précipitation de la troostite à 438,5 °C et à 458 °C.

les $x_1, x_2, \dots, x_n$ étant des nombres tous positifs, et mesurons les ordonnées $V(t_1), V(t_2), \dots, V(t_n)$ correspondantes.

Pour une courbe de la précipitation de la troostite, calculons en fonction de x_1 les valeurs $y_i = \frac{V(t_i)}{V(t'_M)}$ et traçons ainsi la courbe réduite correspondante; recommençons la même opération pour l'autre courbe. Si les temps t'_0 ont été correctement choisis, les deux courbes réduites doivent se superposer. Cette méthode a été appliquée aux courbes de la figure 2.24 et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IX ci-contre.

La concordance des valeurs de y pour un x donné montre que les temps t'_0 ont été bien

déterminés et qu'il existe bien une courbe réduite des vitesses de la précipitation de la troostite. Cette courbe réduite des vitesses est représentée par la courbe supérieure de la figure 2.25. Elle a un aspect un peu différent de la courbe réduite des vitesses de la précipitation des plaquettes (fig. 2.13). A partir du temps réduit $x = 2,5$, elle est très bien représentée par la fonction exponentielle :

$$y = 0,606 \cdot e^{-0,310 (x - 2,5)}$$

Pour tracer la courbe intégrale réduite (fig. 2.25, courbe inférieure) nous avons intégré graphiquement la courbe réduite des vitesses jusqu'à $x = 5$ et entre $x = 5$ et $x = +\infty$, nous nous sommes servis de la fonction exponentielle représentative.

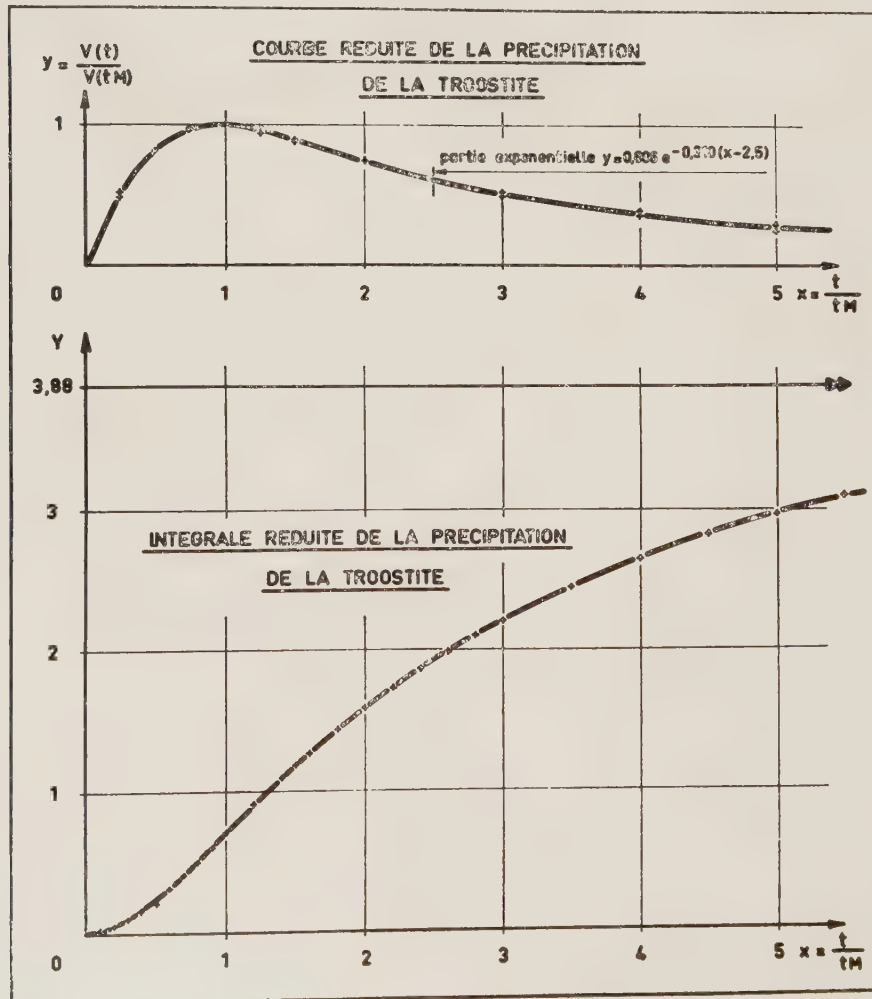


FIG. 2.25.
Austénite non écrouie. Courbe réduite des vitesses de la précipitation de la troostite et intégrale réduite.

TABLEAU IX
Coordonnées réduites des courbes de précipitation de la troostite

TEMPÉ- RATURE en °C	ÉPOQUE t'_0 de l'origine (en mn)	ÉPOQUE t'_M du max. (en mn)	$t'_M - t'_0$ (en mn)	$x = 0,25$		$x = 0,50$		$x = 0,75$		$x = 1,00$		$x = 1,25$	
				t (en mn)	y	t (en mn)	y	t (en mn)	y	t (en mn)	y	t (en mn)	y
438,5	200	1 000	800	400	0,49	600	0,84	800	0,975	1 000	1	1 200	0,985
458	180	520	340	265	0,52	350	0,84	435	0,96	520	1	605	0,97

TEMPÉ- RATURE en °C	$x = 1,5$		$x = 2$		$x = 3$		$x = 4$		$x = 5$		$x = 6$		$x = 7$	
	t (en mn)	y	t (en mn)	y	t (en mn)	y	t (en mn)	y	t (en mn)	y	t (en mn)	y	t (en mn)	y
438,5	1 400	0,885	1 800	0,74	2 600	0,54	3 400	0,395	4 200	0,295	5 000	0,24	5 800	0,2
458	690	0,893	860	0,745	1 200	0,50	1 540	0,36	1 880	0,255	2 220	0,20	2 560	0,14

L'intégrale définie $\int_0^\infty y \, dx$ est égale à

$$\int_0^5 y \, dx + \int_5^\infty y \, dx$$

Or :

$$\int_0^5 y \, dx = 2,98$$

$$\begin{aligned} \text{et } \int_5^\infty y \, dx &= \int_5^\infty 0,606 \cdot e^{-0,310(x-2,5)} \\ &= \frac{0,606}{0,310} e^{-3,10 \cdot 2,5} = 0,90 \end{aligned}$$

donc :

$$\int_0^\infty y \, dx = 2,98 + 0,90 = 3,88$$

Remarque

L'existence de la courbe réduite des vitesses de la précipitation de la troostite justifie l'hypothèse que nous avons faite au début de ce paragraphe, à savoir que : pour des temps réduits supérieurs à 5, la courbe réduite des vitesses de la précipitation des plaquettes est bien représentée par la fonction $y = 0,42 e^{-0,5624(x-2,5)}$

Relation entre la vitesse maximum $V(t'_M)$ et la température

En suivant un raisonnement que nous avons déjà exposé au cours de l'étude de la précipitation des plaquettes, il est facile de voir qu'entre la vitesse $V(t'_M)$ exprimée en cal/minute/mole d'acier et la température absolue T existe la relation :

$$V(t'_M) = e^{33,54} \cdot e^{-\frac{25\,500}{T}} \quad (2.19)$$

Energie d'activation de la précipitation de la troostite

L'équation (2.19) fournit immédiatement l'énergie d'activation Q de la précipitation de la troostite. En effet, d'après l'équation (2.1) :

$$Q = R \cdot 25\,500 = 51\,000 \text{ calories/mole}$$

Cette énergie d'activation est considérablement plus grande que celle relative à la précipitation des plaquettes; elle est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la diffusion du manganèse dans le fer α .

Ainsi, tandis que la précipitation des plaquettes semble être pilotée par la diffusion du carbone, la précipitation de la troostite semble être pilotée par la diffusion du manganèse.

Relation entre le temps ($t'_M - t'_0$) du maximum de la vitesse de la précipitation et la température

Un raisonnement analogue à celui que nous avons fait à propos de la précipitation des plaquettes nous conduit à admettre entre le temps $t'_M - t'_0$ et l'inverse de la température absolue une relation de la forme :

$$t'_M - t'_0 = e^{-\beta} \cdot e^{\frac{\alpha}{T}}$$

α et β étant des nombres positifs.

Nous savons qu'à 438,5 °C, soit 711,5 °K, $t'_M - t'_0 = 800$ mn ; et qu'à 458 °C, soit 731 °K, $t'_M - t'_0 = 340$ mn.

Ces deux couples de valeurs vont nous servir à déterminer α et β .

Après calculs faits, on trouve : $\alpha = 23\,100$ et $\beta = 25,81$.

Par conséquent, la relation reliant $t'_M - t'_0$ à T est la relation :

$$t'_M - t'_0 = e^{-25,81} \cdot e^{\frac{23\,100}{T}} \quad (2.20)$$

$t'_M - t'_0$ étant exprimé en minutes.

Quantité de chaleur dégagée par la précipitation

Pour déterminer la quantité de chaleur $Q(t)$ (exprimée en calories par mole d'acier) fournie en fonction du temps réduit x , c'est-à-dire de la fraction de la quantité totale de troostite susceptible de précipiter, il suffit de multiplier les ordonnées de la courbe intégrale réduite de la figure 2.25 par le produit :

$$k_1 = (t'_M - t'_0) \cdot V(t'_M) \\ = e^{-25,81} \cdot e^{\frac{23\,100}{T}} \cdot e^{33,54} \cdot e^{-\frac{25\,500}{T}}$$

d'où :

$$k_1 = e^{7,73} \cdot e^{-\frac{2\,400}{T}} \quad (2.21)$$

Pour trouver, en fonction de la température, la quantité totale $Q(\infty)$ de chaleur dégagée par la précipitation de la troostite, il suffit, par conséquent, de multiplier l'ordonnée de l'asymptote à la courbe intégrale réduite, soit 3,88, par ce coefficient k_1 .

Les valeurs de k_1 et de $Q(\infty)$ en fonction de la température sont données dans le tableau X.

TABLEAU X

Quantité de chaleur dégagée par la précipitation de la troostite en fonction de la température

Température en degrés centigrades	438,5	458
Température en degrés absolus	711,5	731
k_1 en calories/mole d'acier	78	86
$Q(\infty) = 3,88 k_1$ en calories/mole d'acier	301	334

L'équation (2.21) montre que la quantité de troostite susceptible de se déposer est une fonction croissante de la température.

Epoque du début de la précipitation des nodules de troostite

Le calcul est très aisé. En effet, d'après le tableau IX, nous voyons que le début de la précipitation de la troostite correspond à l'époque t'_0 .

A 438,5 °C, t'_0 est égal à 200 minutes et le temps t'_M du maximum de la vitesse de la précipitation des plaquettes à 64 minutes ; t'_0 correspond donc au temps réduit $x = \frac{200}{64} \approx 3,13$.

On voit immédiatement sur la figure 2.13 que pour $x = 3,13$, la fraction de plaquettes déposées est égale à 0,79.

A 458 °C, t'_0 est égal à 180 minutes et le temps t'_M à 44 minutes, le temps réduit x est donc égal à $\frac{180}{44} = 4,09$, ce qui correspond à une fraction de plaquettes déposées égale à 0,87.

En faisant la moyenne des deux déterminations, on peut donc dire qu'à une température donnée, la troostite commence à se déposer lorsque la quantité de plaquettes déposées est égale à environ 83 % de la quantité totale susceptible de se déposer.

Dans ce cas, on peut donc parler d'un temps d'incubation pour la précipitation de la troostite, car celle-ci ne débute pas à l'instant $t = 0$ de l'expérience.

Remarques générales sur l'étude de la précipitation de la troostite

Les résultats que nous venons d'exposer présentent évidemment une incertitude plus forte que ceux relatifs à la précipitation des plaquettes.

En effet :

1° Les courbes de la précipitation de la troostite sont obtenues après extrapolation des courbes de la précipitation des plaquettes et soustraction de celles-ci des courbes expérimentales.

2° Nous n'avons pu effectuer d'expériences pour des températures supérieures à 458 °C. Au delà de cette température, les indications du microcalorimètre ne sont plus assez précises à cause de phénomènes annexes, tels que les courants de convection de l'air inclus dans le microcalorimètre et la durée de vie trop brève des batteries de thermocouples.

Nous avons pu, malgré tout, apporter des précisions sur le temps d'apparition des nodules de troostite et démontrer que cette précipitation développe une quantité de chaleur beaucoup plus importante que la précipitation des plaquettes.

Nous avons montré également que l'élément directeur de la précipitation de la troostite est différent de celui de la précipitation des plaquettes: la précipitation des plaquettes étant liée à la diffusion du carbone alors que la précipitation de la troostite est liée à la diffusion du manganèse.

C. — ETUDE DE LA PRECIPITATION DES CARBURES AUX JOINTS DES GRAINS

(Premier dégagement de chaleur)

Les graphiques des figures 2.26, 2.27, 2.28, 2.29 représentent les courbes obtenues pour les températures respectives de 119,5 °C, 138 °C, 159 °C et 179 °C.

A ces températures, la cinétique de la précipitation des plaquettes n'est pas mesurable et n'apporte donc aucune erreur sensible dans nos mesures.

La température de 319 °C (figure 2.4) constitue la température limite au-dessous de laquelle les deux phénomènes n'interfèrent pas. Pour les températures supérieures, on est obligé de soustraire, de la courbe expérimentale, celle relative au début de la précipitation des plaquettes. On obtient ainsi sur la figure 2.30 les courbes relatives aux températures de 361 °C, 378 °C et 421 °C.

Toutefois, cette précipitation commençant immédiatement après l'introduction de l'éprouvette dans le microcalorimètre, il convient d'étudier l'importance de deux phénomènes transitoires annexes qui risquent de causer des perturbations dans nos mesures et d'estimer l'ordre de grandeur des erreurs ainsi introduites.

Les deux phénomènes perturbateurs sont :

1° La petite différence de température (positive ou négative) entre l'éprouvette neutre et l'éprouvette active lors de l'introduction de celle-ci dans le microcalorimètre.

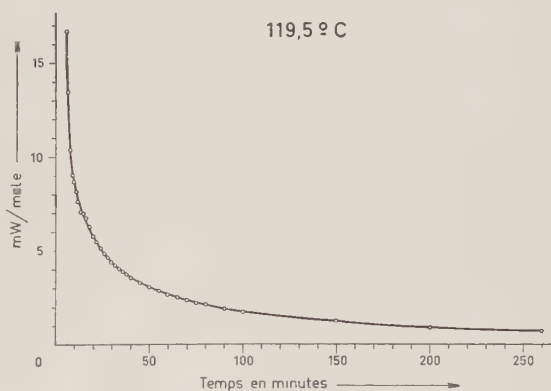


FIG. 2.26.

Austénite non érouée. Courbe microcalorimétrique à 119,5 °C.

2° La chaleur dégagée par l'oxydation superficielle de l'éprouvette active; la quantité d'oxyde formée étant proportionnelle à la racine carrée du temps, l'influence de l'oxydation se fera surtout sentir au cours des premières minutes de l'expérience.

138 °C

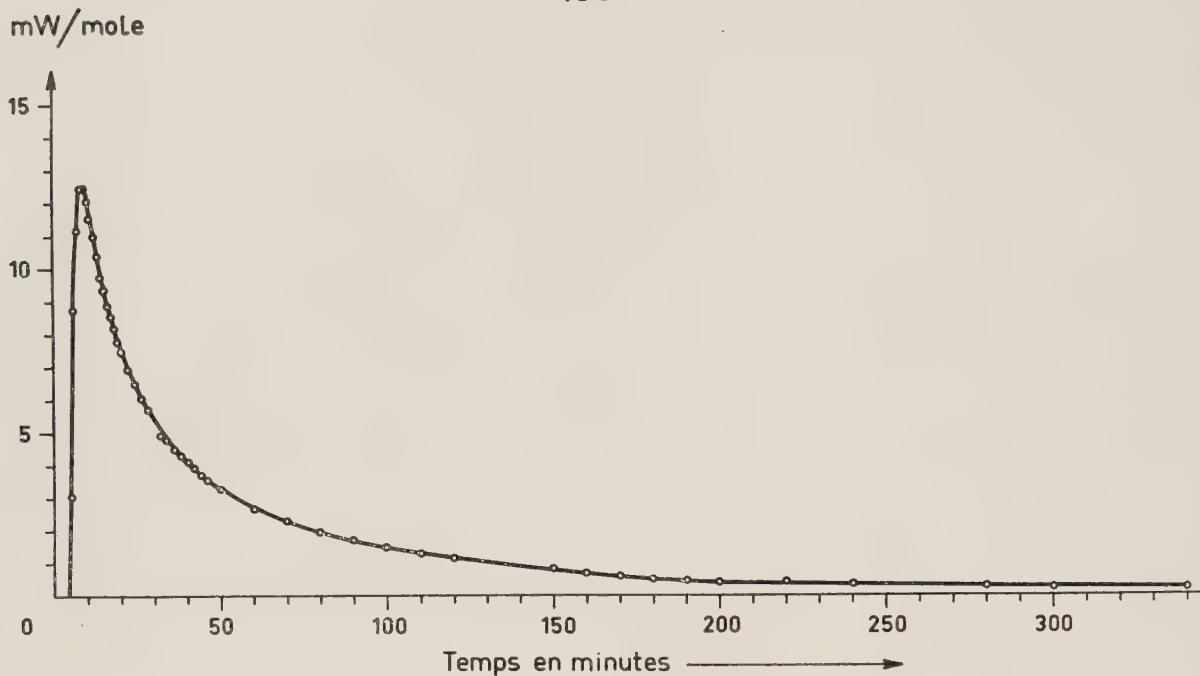


FIG. 2.27.
Austénite non érouie. Courbe microcalorimétrique à 138 °C.

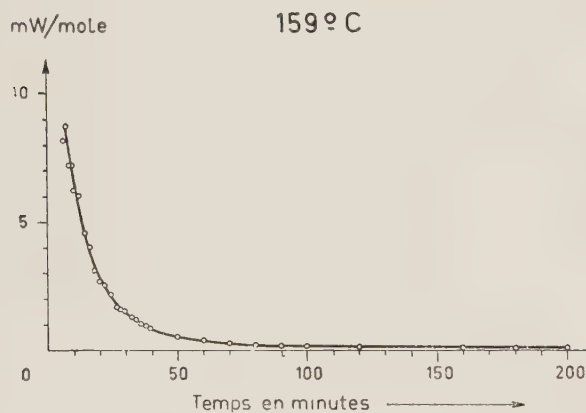


FIG. 2.28.
Austénite non érouie. Courbe microcalorimétrique à 159 °C.

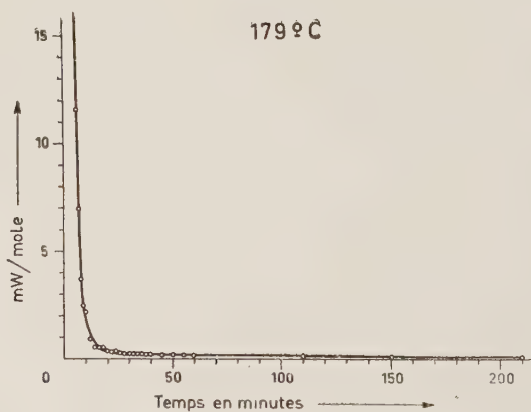


FIG. 2.29.
Austénite non érouie. Courbe microcalorimétrique à 179 °C.

1° Influence d'une petite différence initiale de température entre les deux éprouvettes

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, et à ce que l'on pense généralement, une petite différence de température initiale (de l'ordre de $\pm 0,1$ °C) entre les deux éprouvettes ne se traduit par *aucune* erreur sensible dans les courbes $V(t)$.

En effet, soient :

$s_1(t)$ la déviation mesurée du galvanomètre en fonction du temps ;

$s_2(t)$ la déviation que l'on *aurait* lue si les températures initiales des éprouvettes avaient été rigoureusement égales, déviation qui serait produite par le développement de chaleur dans l'éprouvette active ;

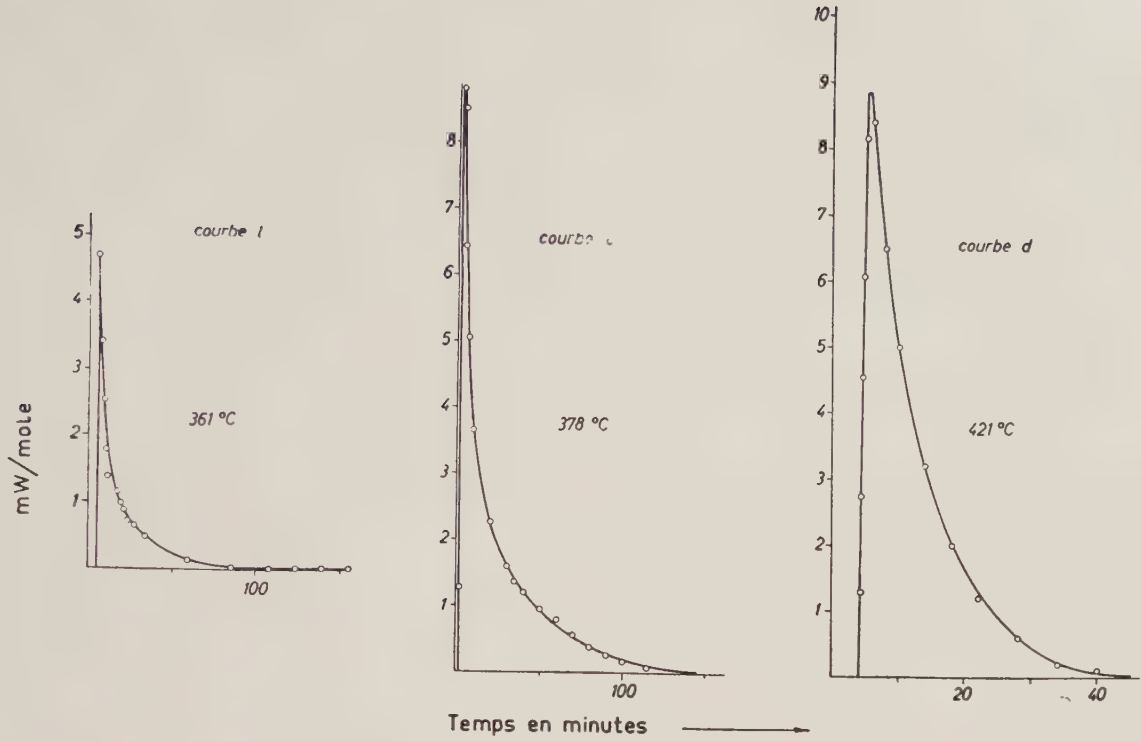


FIG. 2.30.
Austénite non écrouie. Courbes (obtenues par soustraction) de la précipitation des carbures aux joints des grains à 361 °C, 378 °C, 421 °C.

$s_3(t)$ la déviation qui, en l'absence de tout développement de chaleur dans l'éprouvette active, aurait été produite par le fait que, lors de l'introduction de l'éprouvette active, la température de celle-ci n'est pas rigoureusement égale à celle de l'éprouvette neutre.

Nous avons la relation :

$$s_1(t) = s_2(t) + s_3(t) \quad (2.22)$$

Pour construire la courbe de la vitesse de chaleur en fonction du temps, nous devons (voir première partie : « Utilisation des mesures ») opérer sur $s_1(t)$ une dérivation graphique qui nous donne les valeurs de $\frac{ds_1(t)}{dt}$, multiplier respectivement $s_1(t)$ et $\frac{ds_1(t)}{dt}$ par les coefficients a et b et ajouter les résultats obtenus.

Nous avons donc :

$$V_1(t) = a \cdot s_1(t) + b \cdot \frac{ds_1(t)}{dt} \quad (2.23)$$

d'où, d'après (2.22) :

$$V_1(t) = a \left[s_2(t) + s_3(t) \right] + b \left[\frac{ds_2(t)}{dt} + \frac{ds_3(t)}{dt} \right] \quad (2.24)$$

$$V_1(t) = a \cdot s_2(t) + b \cdot \frac{ds_2(t)}{dt} + a \cdot s_3(t) + b \cdot \frac{ds_3(t)}{dt} \quad (2.25)$$

Or, l'expression : $a \cdot s_2(t) + b \cdot \frac{ds_2(t)}{dt}$ est égale à $V(t)$: vitesse du développement de la chaleur dans l'éprouvette active.

D'autre part :

$$a \cdot s_3(t) + b \cdot \frac{ds_3(t)}{dt} = 0 \quad (2.26)$$

car, au cours d'un refroidissement ou d'un échauffement purs de l'éprouvette, aucune

quantité de chaleur n'est développée au sein de celle-ci. Il nous reste donc :

$$\boxed{V_1(t) = V(t)} \quad (2.27)$$

La relation (2.27) démontre qu'une petite différence initiale de température entre les deux éprouvettes n'introduit aucune erreur dans la détermination de la vitesse de dégagement de chaleur de l'éprouvette active.

Nous avons vérifié que, dans le cas d'un refroidissement ou d'un réchauffement purs de l'éprouvette, l'équation (2.26) était bien vérifiée. Pour ce faire, à la fin d'une expérience, nous avons légèrement refroidi l'éprouvette que nous étudions et nous l'avons replacée dans le microcalorimètre. La loi de réchauffement de l'éprouvette a été trouvée proportionnelle à la fonction $e^{-\frac{a}{b}t}$ qui est précisément la solution de l'équation différentielle (2.26).

Ceci nous permet donc d'exploiter les résultats obtenus dans les premières minutes de l'expérience.

2° Influence de la chaleur dégagée par l'oxydation superficielle de l'éprouvette *

Cette étude a été effectuée dans les conditions opératoires suivantes :

L'éprouvette de dimensions suivantes : longueur 50 mm, diamètre 6 mm, surface totale 9,99 cm², a été austénitisée à 1 050 °C pendant 30 minutes et trempée à l'eau à 20 °C. Après l'austénisation, elle a été soigneusement polie sur un tour à l'aide de papier émeri fin. L'éprouvette a ensuite été polie à la main avec du papier émeri très fin sous toluène et transférée immédiatement dans un bécher rempli d'alcool. Elle a été introduite, encore humide d'alcool, dans l'appareil de mesure où le vide a été fait. Une fois le vide établi, elle a été portée à 400 °C. L'oxygène a été introduit dans l'appareil, la pression d'oxygène étant réglée à 66 mm de mercure. Les mesures ont commencé 2 minutes après l'introduction de l'oxygène dans l'appareil.

La vitesse d'oxydation a été déterminée en mesurant, en fonction du temps, le volume d'oxygène combiné sous pression constante.

Nous avons admis que la chaleur de formation de l'oxyde ainsi développé est semblable à celle de l'oxyde Fe₃O₄. Les résultats suivants ont été enregistrés :

Jusqu'à la 11^e minute, il s'est combiné 0,1 cm³ d'oxygène, ce qui correspond à la formation de 0,45 · 10⁻⁵ g/cm² de Fe₃O₄, soit un développement de chaleur de 0,52 · 10⁻² cal/cm².

Jusqu'à la 346^e minute, il s'est combiné 0,67 cm³ d'oxygène, ce qui correspond à la formation de 3 · 10⁻⁵ g/cm² de Fe₃O₄, soit un développement de chaleur de 3,5 · 10⁻² cal/cm².

On voit aisément que la loi : $Q_{\text{cal/cm}^2} = 1,88 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{t}$, t étant le temps exprimé en minutes, représente de façon satisfaisante la quantité de chaleur développée par cm² en fonction du temps lors de l'oxydation de l'éprouvette à la température de 400 °C.

La surface totale de nos éprouvettes microcalorimétriques étant de 20 cm², la quantité de chaleur fournie par l'oxydation en fonction du temps exprimé en minutes est donc égale à :

$$\boxed{Q_{\text{calor.e.}} = 3,76 \cdot 10^{-2} \sqrt{t} \text{ à } 400^\circ \text{C}} \quad (2.28)$$

La vitesse de dégagement de chaleur en cal/mn, donnée par l'oxydation de l'éprouvette, sera donc exprimée par la dérivée de la formule (2.28), ce qui nous donne :

$$\boxed{\frac{dQ}{dt} = \frac{3,76 \cdot 10^{-2}}{2 \sqrt{t}} = \frac{1,88 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{t}}} \quad (2.29)$$

Cette formule nous montre qu'à 400 °C, les erreurs introduites dans nos mesures par la vitesse d'oxydation de l'éprouvette ne sont pas entièrement négligeables pendant les premières minutes de l'expérience.

Ainsi, à la neuvième minute, nous calculons une vitesse de dégagement de chaleur égale à :

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= \frac{1,88 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{9}} \approx 0,63 \cdot 10^{-2} \text{ cal/mn} \\ &= 0,45 \text{ mW} \end{aligned}$$

* Etude faite en collaboration avec le Dr Engel, du M.P.I., à Dusseldorf.

Or, en nous reportant sur le graphique 2.11, nous voyons que la vitesse totale du déga-

gement de chaleur est égale à 8,75 mW. On voit donc qu'à cette température et pour cette époque, l'erreur introduite par l'oxydation de l'éprouvette est égale à 5 % environ.

De la même façon, on verrait que pour la trentième minute, l'erreur commise en négligeant la vitesse d'oxydation serait égale à 6 %.

Pour estimer les erreurs commises par l'oxydation de l'éprouvette aux autres températures, il nous faut connaître la valeur de l'énergie d'activation de cette vitesse d'oxydation. Aucune mesure, à notre connaissance, n'a été faite sur des aciers similaires à ceux que nous employons. Nous avons donc pris les valeurs relatives au fer, qui sont de l'ordre de 20 000 cal/mole.

Avec cette valeur, nous calculons qu'à 300 °C, pour la neuvième minute, la vitesse de dégagement de chaleur due à l'oxydation est d'environ 0,034 mW, ce qui n'introduit que des erreurs négligeables dans nos mesures.

En résumé, les corrections dues à l'oxydation de l'éprouvette ne dépassent pas 5 % des valeurs mesurées et étant du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales, nous les négligerons; par la suite, nous ne tiendrons pas compte de l'oxydation dans l'étude de la loi de la précipitation des carbures aux joints des grains.

Etude des courbes de la vitesse de dégagement de chaleur

Toutes les courbes présentent la même apparence, à savoir : une montée très rapide jusqu'à un maximum qui se situe dans les toutes premières minutes de l'expérience, suivie d'une retombée d'allure hyperbolique mesurable pendant 200 minutes environ à 296,3 °C (fig. 2.1).

Dans tout ce qui suivra, étant donné les incertitudes expérimentales pendant les premières minutes de la mesure de la vitesse de dégagement de chaleur, nous n'étudierons que la partie des courbes située après le maximum.

En portant le logarithme de la vitesse du dégagement de chaleur en fonction du logarithme du temps, nous constatons que les courbes se transforment en droites. La figure 2.31 présente les résultats obtenus à 296,3 °C et à 319 °C. La pente de ces droites est peu différente de $-1,3$. La partie des courbes située après le maximum peut donc se représenter par l'équation :

$$V(t) = k t^{-m} \quad (2.30)$$

avec m peu différent de 1,3.

Nous voyons que, dans ce cas, la fin de la courbe de la vitesse de dégagement de chaleur

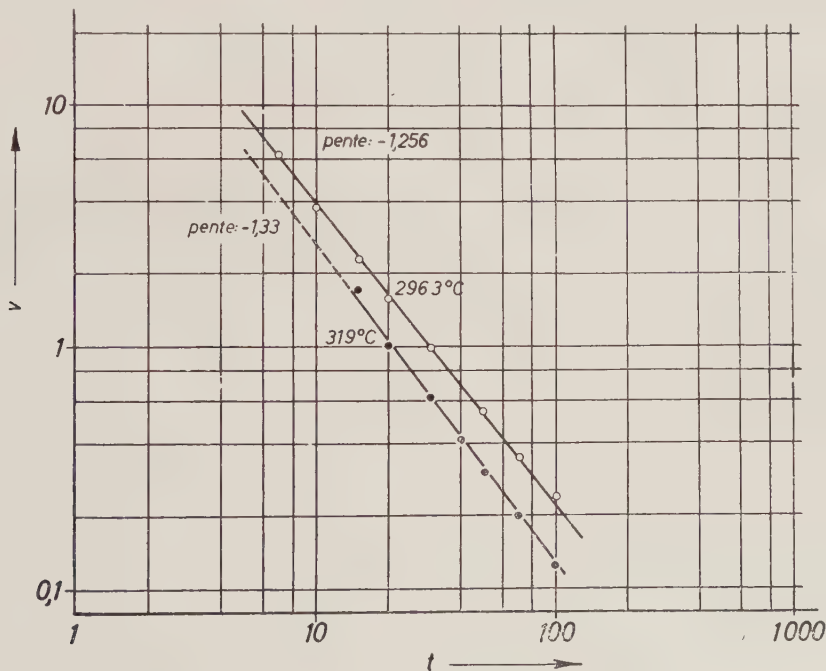


FIG. 2.31.
Austénite non écoruie. Report en coordonnées doublement logarithmiques des courbes de la précipitation des carbures aux joints des grains à 296,3 °C, à 319 °C.

ne se laisse pas représenter par une fonction exponentielle, contrairement à ce que nous avons obtenu pour la précipitation des plaquettes et des nodules de troostite. Cette précipitation doit donc être régie par un mécanisme différent des deux autres. Nous allons d'ailleurs confirmer cette hypothèse en déterminant l'énergie d'activation de la réaction.

Energie d'activation de la précipitation des carbures aux joints des grains

La méthode de calcul est différente de celles employées pour les deux autres précipitations. En effet, pour une température donnée :

— dans le cas de la précipitation des plaquettes, nous connaissons : l'époque du début de la précipitation (début de l'expérience), la vitesse maximum $V(t_M)$ du dégagement de chaleur et le temps t_M de ce maximum. Nous pouvions donc démontrer immédiatement l'existence d'une courbe réduite des vitesses et par conséquent calculer l'énergie d'activation du phénomène;

— dans le cas de la précipitation des nodules de troostite, nous connaissons la vitesse maximum $V(t'_M)$ du dégagement de chaleur ainsi que l'époque t'_M de ce maximum. Nous devons, par conséquent, déterminer par approximations successives l'époque t'_0 du début de la précipitation afin de déduire le temps $t'_M - t'_0$ du maximum de la vitesse $V(t'_M)$. Ceci nous permettait alors de vérifier l'existence d'une courbe réduite des vitesses et, par conséquent, de calculer l'énergie d'activation de la précipitation.

Or, en ce qui concerne la précipitation des carbures aux joints des grains, nous connaissons à chaque température l'époque du début de la précipitation (début de l'expérience) mais nous ne connaissons avec précision ni la vitesse maximum $V(t''_M)$ ni le temps t''_M de ce maximum.

Supposons, ce qui est plausible, qu'il existe une courbe réduite des vitesses $y(x)$ du dégagement de chaleur dû à cette précipitation; nous devons observer les conséquences suivantes :

Soit à une température absolue T_1 la vitesse maximum $V(t''_{M1})$ et le temps du maximum t''_{M1} ; soit $V(t_1)$ la vitesse du dégagement de chaleur au temps t_1 et $V(t'_1)$ la vitesse au temps t'_1 .

Nous avons :

$$\frac{t_1}{t'_1} = \frac{\frac{t_1}{t''_{M1}}}{\frac{t'_1}{t''_{M1}}} = \frac{x_1}{x_2} = \lambda \quad (2.31)$$

$$\frac{V(t_1)}{V(t'_1)} = \frac{V(t_1)}{V(t''_{M1})} = \frac{y_1}{y_2} = \mu \quad (2.32)$$

Considérons maintenant, à une température absolue T_2 deux temps t_2 et t'_2 tels que $\frac{t_2}{t'_2} = \lambda$.

Si $t_2 = x_1 \cdot t''_{M2}$ et $t'_2 = x_2 \cdot t''_{M2}$ (t''_{M2} étant le temps du maximum de la vitesse $V(t''_{M2})$ à la température T_2), en vertu des propriétés de la courbe réduite des vitesses, les vitesses correspondantes $V(t_2)$ et $V(t'_2)$ seront telles que :

$$V(t_2) = y_1 \cdot V(t''_{M2}) \quad (2.33)$$

$$\text{et } V(t'_2) = y_2 \cdot V(t''_{M2}) \quad (2.34)$$

et par conséquent $\frac{V(t_2)}{V(t'_2)}$ devra être égale à μ .

$$\text{Or : } V(t''_{M1}) = A \cdot e^{-\frac{Q}{R T_1}} \quad (2.37)$$

et :

$$V(t''_{M2}) = A \cdot e^{-\frac{Q}{R T_2}} \quad (2.38)$$

donc, en vertu de (2.32), (2.33), (2.37) et (2.38) :

$$V(t_1) = y_1 \cdot V(t''_{M1}) = y_1 \cdot A \cdot e^{-\frac{Q}{R T_1}} \quad (2.39)$$

et :

$$V(t_2) = y_1 \cdot V(t''_{M2}) = y_1 \cdot A \cdot e^{-\frac{Q}{R T_2}} \quad (2.40)$$

d'où :

$$\begin{aligned} \log_e V(t_1) &= \log_e y_1 + \log_e V(t''_{M1}) \\ &= \log_e (y_1 \cdot A) - \frac{Q}{R T_1} \end{aligned} \quad (2.41)$$

et :

$$\begin{aligned} \log_e V(t_2) &= \log_e y_1 + \log_e V(t''_{M2}) \\ &= \log_e (y_1 \cdot A) - \frac{Q}{R T_2} \end{aligned} \quad (2.42)$$

d'où, par soustraction :

$$\log_e V(t_1) - \log_e V(t_2) = \log_e V(t''_{M1}) - \log_e V(t''_{M2}) = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.43)$$

d'où on tire immédiatement l'énergie d'activation de la réaction :

$$Q = R \cdot \frac{\log_e V(t_1) - \log_e V(t_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = R \cdot \frac{\log_e V(t''_{M1}) - \log_e V(t''_{M2})}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2.44)$$

points de coordonnées $\left\{ \begin{matrix} V(t_2) \\ t_2 \end{matrix} \right\}$ et $\left\{ \begin{matrix} V(t'_2) \\ t'_2 \end{matrix} \right\}$ tels que $\frac{t_2}{t'_2} = \lambda$ et $\frac{V(t_2)}{V(t'_2)} = \mu$.

Ces points étant déterminés, nous appliquons la formule (2.44) pour trouver l'énergie d'activation Q de la réaction.

Nous recommençons le même processus pour d'autres couples de températures T_1 et T_2 . Les différentes valeurs de Q ainsi calculées doivent être égales aux erreurs d'expérience près.

Le tableau XI présente les résultats obtenus.

TABLEAU XI
Energie d'activation de la précipitation
des carbures aux joints des grains

TEMPÉ- RATURE θ (en °C)	TEMPÉ- RATURE T (en °K)	$\frac{10^3}{T}$	t (en mn)	t' (en mn)	$V(t)$ (en mW/ mole)	$V(t')$ (en mW/ mole)	$\frac{t}{t'} = \lambda$	$\frac{V(t)}{V(t')} = \mu$	Q en cal/mole d'après (2.44)
119,5	392,5	2,5478	40	60	3,6	2,65	$\frac{2}{3}$	1,356	17 000
138	411	2,4331	15	22,5	9,35	6,9	$\frac{2}{3}$	1,354	
138	411	2,4331	135	270	1	0,30	$\frac{1}{2}$	3,34	17 000
159	432	2,3148	20	40	2,75	0,82	$\frac{1}{2}$	3,35	
159	432	2,3148	47	94	0,60	0,15	$\frac{1}{2}$	4,60	21 000
179	452	2,2124	10	20	1,80	0,40	$\frac{1}{2}$	4,50	

La façon d'opérer est donc la suivante :

Sur la courbe $V(t)$ obtenue à la température T_1 , nous prenons deux points de coordonnées

$\left\{ \begin{matrix} t_1 \\ V(t_1) \end{matrix} \right\}$ et $\left\{ \begin{matrix} t'_1 \\ V(t'_1) \end{matrix} \right\}$ tels que $\frac{t_1}{t'_1} = \lambda$, $\frac{V(t'_1)}{V(t_1)} = \mu$; λ et μ étant deux nombres quelconques.

Sur la courbe $V(t)$ obtenue à la température T_2 nous cherchons *par tâtonnement* deux

La moyenne des trois déterminations de l'énergie d'activation fournit la valeur :

$$Q = 18\,300 \text{ calories/mole}$$

Nous voyons ainsi que l'énergie d'activation de la précipitation des carbures aux joints des grains est sensiblement égale à la moitié de celle de la précipitation des plaquettes.

Il est probable que la précipitation des carbures aux joints des grains est pilotée par la diffusion du carbone dans les

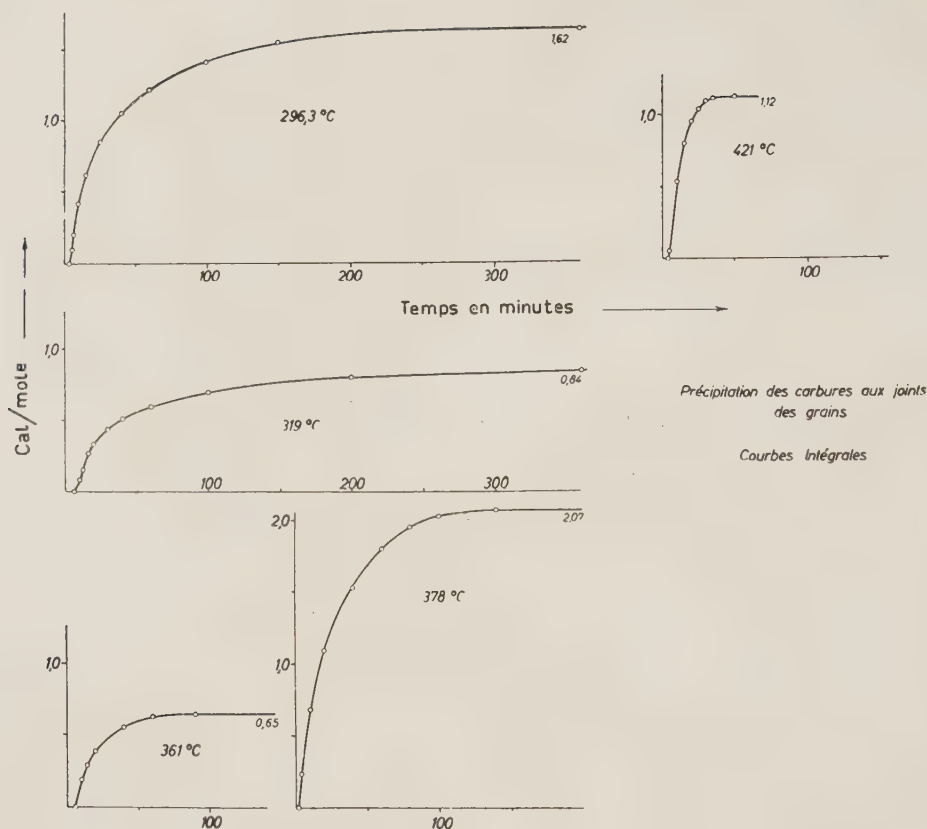


FIG. 2.32.

Austénite non érouie. Courbes intégrales des vitesses de la précipitation des carbures aux joints des grains, à différentes températures.

joints ; l'énergie d'activation de cette diffusion serait donc égale à la moitié environ de l'énergie d'activation de la diffusion en volume du carbone dans l'austénite.

Aucune mesure du rapport de l'énergie d'activation Q_j de la diffusion intergranulaire à l'énergie d'activation Q_v de la diffusion en volume du carbone dans le fer n'a encore été faite à notre connaissance.

Toutefois, dans les phénomènes d'auto-diffusion, le rapport des deux énergies d'activation $\frac{Q_j}{Q_v}$ est de l'ordre de 0,5 comme le montre le tableau I donné par P. Lacombe dans son étude sur « la diffusion intergranulaire et ses relations avec la structure des joints de grains »²⁹.

Evaluation de l'énergie dégagée par la précipitation des carbures aux joints des grains

Cette évaluation se fait en intégrant graphiquement les courbes des vitesses de la précipitation.

Les courbes intégrales pour les températures de 296,3 °C, 319 °C, 361 °C, 378 °C et 421 °C sont représentées sur la figure 2.32. On voit que la quantité totale de chaleur dégagée est de l'ordre de 1 calorie par mole d'acier, ce qui correspond, si l'on admet que la chaleur de formation des carbures est de l'ordre de 6 000 calories/mole, à une quantité de carbures déposés aux joints des grains de l'ordre de 6 mg/cm³.

CHAPITRE III

Étude de la cinétique de la transformation de l'austénite de l'acier écroui

PRÉPARATION DES ÉPROUVETTES ECROUIES

Les éprouvettes microcalorimétriques n'ayant pas une forme simple (présence d'une gorge à une extrémité et d'un trou axial sur la moitié de la longueur), dans le but, d'une part, de réaliser un écrouissage homogène dans la masse de l'éprouvette et, d'autre part, d'éviter toute transformation de l'austénite écrouie par échauffement dû à l'usinage, nous avons procédé de la façon suivante :

Nous avons fait tourner des éprouvettes cylindriques de traction munies de têtes filetées. Le diamètre de chaque éprouvette de traction était calculé de telle sorte qu'après un allongement donné de celle-ci, il restait supérieur de quelques dixièmes de millimètre au diamètre de l'éprouvette microcalorimétrique. Les éprouvettes étaient austénitisées à 1 050 °C pendant trente minutes sous argon purifié, trempées à l'eau et rectifiées. Elles étaient ensuite écrouies par traction à la température ambiante à une vitesse suffisamment faible pour que leur température ne s'élève pas de façon perceptible. Elles étaient alors trempées dans l'air liquide et les têtes étaient chutées à la meule-assiette. L'éprouvette microcalorimétrique était ensuite tournée et percée en la refroidissant à intervalles réguliers dans l'air liquide de façon que sa température ne s'élève jamais au-dessus de la température ambiante. Aussitôt après usinage, elle était trempée dans l'alcool, séchée et portée dans le four de préchauffage.

Nous avons vérifié qu'après les opérations d'usinage, aucun précipité n'était visible au microscope. Le taux d'écrouissage de l'austénite est défini de la façon suivante : soit L_0 la distance entre deux traits tracés perpendiculairement à l'axe sur la partie cylindrique de l'éprouvette de traction, L_1 la distance de ces deux traits après traction, nous appelons taux d'écrouissage le nombre sans dimension $E \%$ tel que :

$$E \% = 100 \cdot \frac{L_1 - L_0}{L_0}$$

L'écrouissage était bien homogène car, sur de tels aciers, il n'est jamais apparu de striction pendant la traction.

EXPERIENCES SUR L'ACIER ECROUI

L'origine des temps sera comptée, comme dans l'étude de l'acier non écroui, à partir de l'époque t_0 où l'éprouvette est introduite dans le four de préchauffage. Nous avons réalisé une série d'expériences dans l'intervalle de température 119,5 °C-260 °C sur des éprouvettes écrouies à 36,6 %; puis, une série d'expériences dans l'intervalle de température 283 °C-360 °C sur des éprouvettes écrouies à 20,2 %, 30 % et 36,6 %. Lorsque la température des expériences croît, apparaissent successivement deux dégagements de chaleur qui se superposent partiellement à partir de 283 °C et que nous allons analyser.

1° Dans le domaine de températures 119,5 °C-260 °C, on n'enregistre qu'un seul dégagement de chaleur. Il commence immédiatement après l'introduction de l'éprouvette dans le microcalorimètre. La vitesse du dégagement de chaleur est déjà passée par son maximum avant la première mesure, car la courbe $V(t)$ mesurée décroît constamment en fonction du temps à partir du premier point expérimental. Le dégagement de chaleur est beaucoup plus important que celui dû à la précipitation des carbures aux joints des grains de l'austénite non écrouie.

Dans les aciers de cette composition, G. Pomey a pu déceler la présence de martensites α et ϵ dans la matrice. Ainsi, ce premier dégagement de chaleur peut, *a priori*, être considéré comme la somme d'un dégagement de chaleur dû à une précipitation de carbures aux joints des grains et de deux dégagements de chaleur dus respectivement au revenu des martensites α et ϵ .

2° Dans le domaine de températures 283 °C-360 °C, apparaît, quel que soit le taux d'écrouissage, un deuxième dégagement de chaleur qui se superpose au premier. La courbe $V(t)$ correspondante a une allure analogue

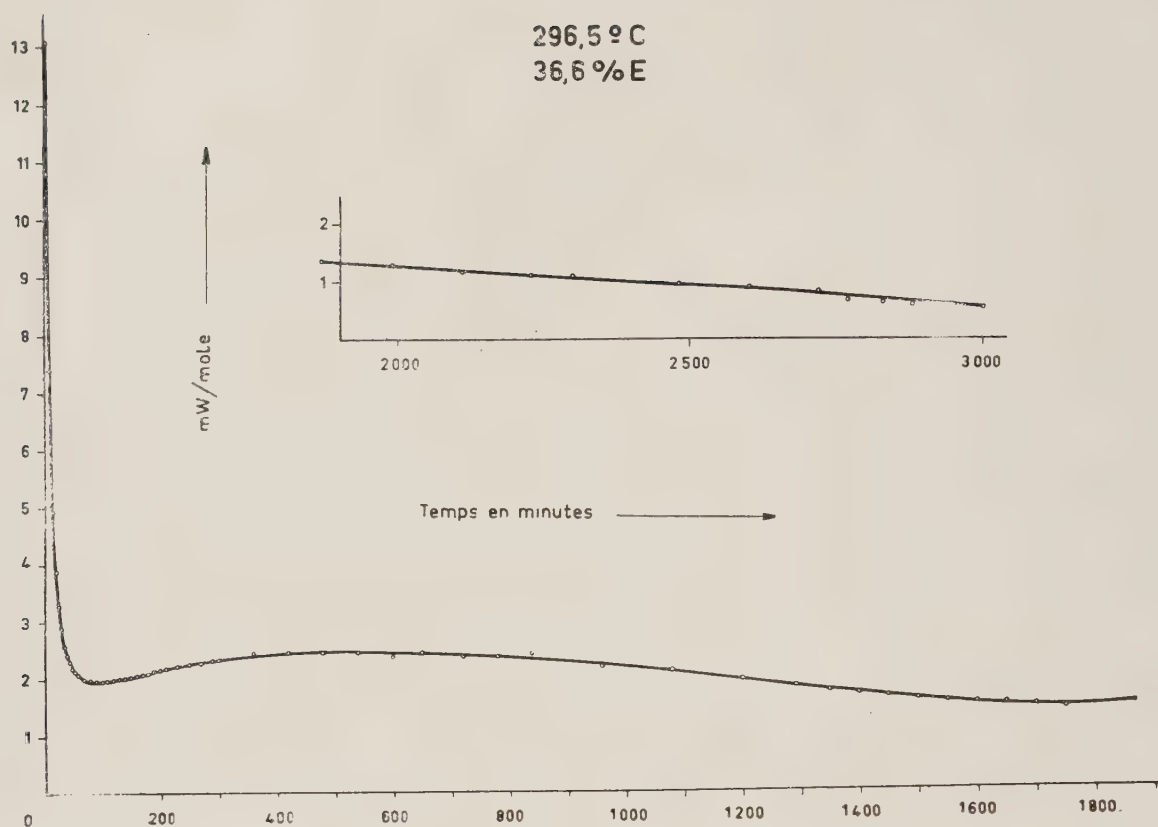


FIG. 3.1.
Austénite écroüe à 36,6 %. Courbe microcalorimétrique à 296,5 °C.

à celles de la précipitation des plaquettes dans l'austénite non écroüe. La courbe 3.1 représente la vitesse du dégagement de chaleur obtenue à 296,5 °C sur un acier écroü à 36,6 %. On distingue le premier effet thermique dont la vitesse décroît très vite en fonction du temps, auquel se superpose le deuxième effet thermique qui est lié à une précipitation de plaquettes de carbure.

La micrographie électronique de la figure 3.2 montre l'aspect, en coupe, des précipités d'un acier écroü à 36,6 % après un maintien de 5 jours à 296,5 °C. Ces précipités sont parallèles aux lignes de glissement et plus nombreux par unité de surface que les précipités de carbure dans l'austénite non écroüe (cf. fig. 2.8). On peut donc en déduire que l'écroüissage augmente le nombre des germes à partir desquels les précipités peuvent croître.

La microphotographie de la figure 3.3 a été réalisée sur une éprouvette écroüe à 21,4 %

et portée à 350 °C pendant 24 heures. L'écartement des lignes de glissement varie beaucoup d'un grain à l'autre; ceci est probablement dû au fait que le plan de la coupe métallographique coupe les plans de glissement des différents grains plus ou moins obliquement. La comparaison de cette microphotographie avec celle de la figure 2.16 montre bien encore l'influence de l'écroüissage sur le nombre des précipités.

3° NOTA. — Nous nous bornerons à l'étude des deux dégagements de chaleur décrits ci-dessus et nous n'entreprendrons pas l'étude de la précipitation de la troostite dans les aciers écroüs. En effet, aux températures auxquelles la vitesse de la précipitation de la troostite est suffisamment grande pour être mesurable avec précision, la vitesse de la précipitation des plaquettes est trop grande et il n'est plus possible de la soustraire sans risque d'erreurs importantes de la courbe totale mesurée ainsi que nous l'avons fait dans le cas de l'acier non écroü.



FIG. 3.2.

Austénite écroûie à 36,6 %. Maintien isotherme de 5 jours à 296,5 °C. Attaque : 10 secondes dans l'acide nitrique à 1 % dans l'alcool, puis 15 secondes dans l'acide chlorhydrique à 50 % dans l'alcool. Réplique au Movital. Micrographie électronique $\times 10\,000$.

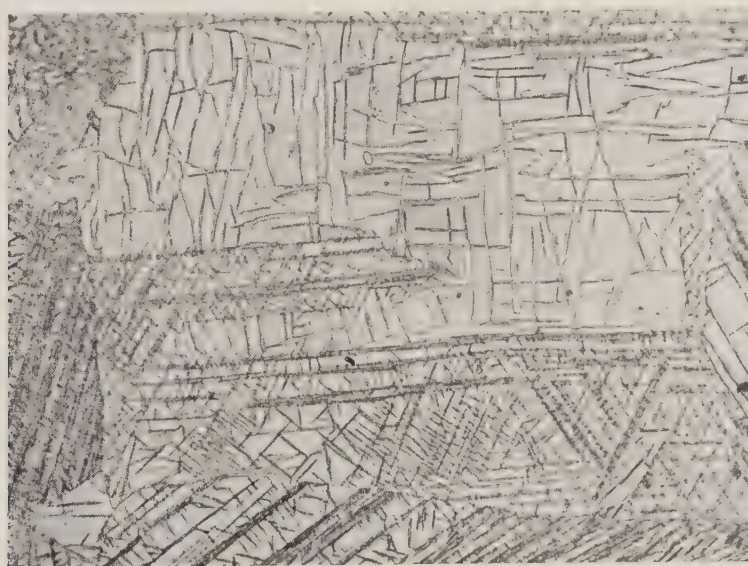


FIG. 3.3.

Austénite écroûie à 21,4 %. Maintien isotherme de 24 heures à 350 °C. Attaque Nital. Micrographie optique $\times 500$.

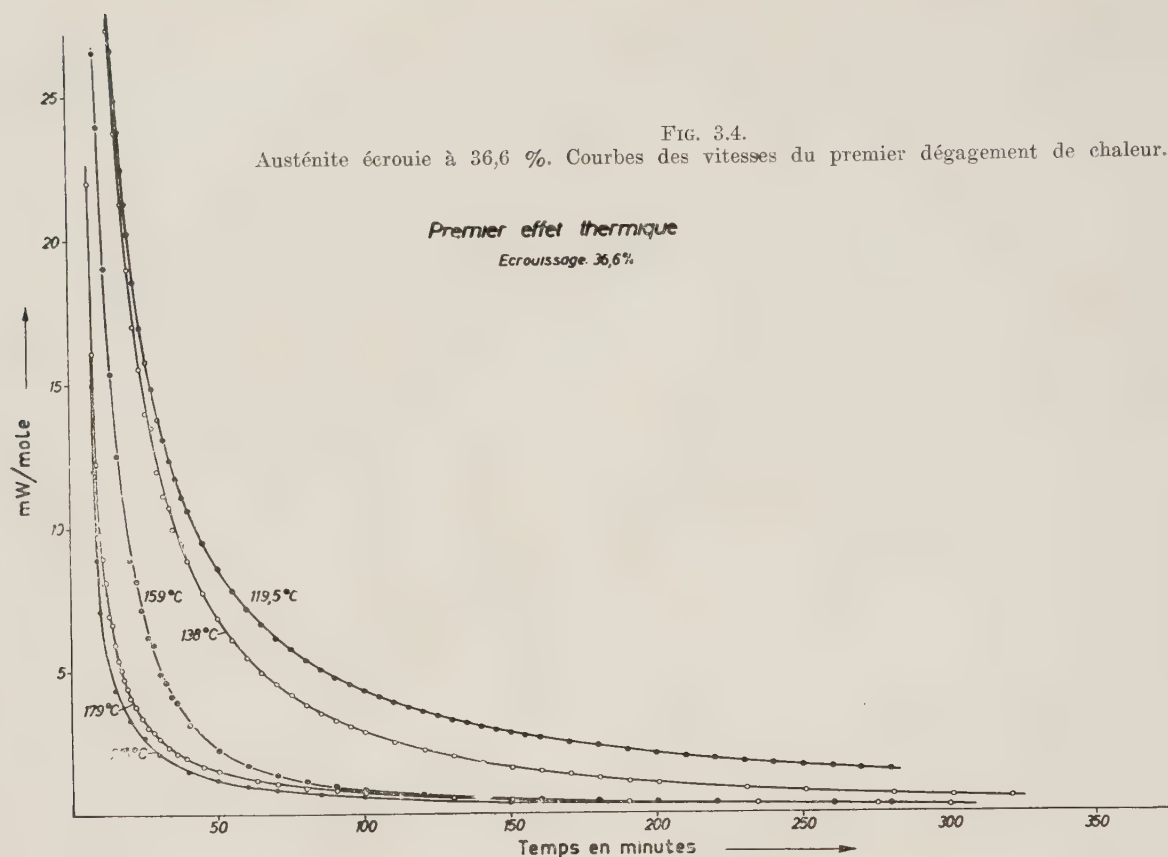


FIG. 3.4.
Austénite écroüe à 36,6 %. Courbes des vitesses du premier dégagement de chaleur.

A. - Etude du premier dégagement de chaleur

Les courbes de la vitesse de dégagement de chaleur aux températures de 119,5 °C, 138 °C, 159 °C, 179 °C et 218 °C sont représentées sur la figure 3.4. Elles ont toutes une allure hyperbolique et sont, en effet, très bien représentées par des hyperboles. L'effet thermique est relativement important et il est beaucoup plus fort que celui dû aux précipitations dans les joints des grains de l'austénite non écroüe.

Nous avons vu que trois phénomènes peuvent contribuer, *a priori*, au dégagement de chaleur observé : le revenu des martensites α et ε et une précipitation dans les joints de grains.

En vue d'étudier quelle pouvait être la contribution de la précipitation aux joints des grains à la vitesse totale de dégagement de chaleur, nous avons fait les expériences suivantes :

Une éprouvette de traction a été écroüe à

36,6 % après austénisation; l'éprouvette microcalorimétrique a été usinée et la courbe $V(t)$ a été déterminée à la température de 179 °C (fig. 3.4).

Une deuxième éprouvette de traction a été portée, immédiatement après austénisation, à 300 °C pendant 4 heures, ce qui a eu pour effet de faire précipiter la presque totalité des carbures susceptibles de se déposer aux joints des grains. L'éprouvette, après refroidissement rapide, a été écroüe à 36,6 %; l'éprouvette microcalorimétrique a été usinée dans les mêmes conditions que la précédente et la courbe $V(t)$ a également été déterminée à la température de 179 °C.

Les deux courbes ainsi obtenues sont indiscernables l'une de l'autre dans la limite des erreurs d'expériences. On peut donc en conclure que la précipitation dans les joints des grains ne produit aucune erreur mesurable sur la mesure du dégagement de chaleur que l'on peut alors considérer comme résultant du revenu des martensites α et ε .

Nous pensons que le premier dégagement de chaleur est dû, presque uniquement, au revenu de la martensite α formée par écrouissage. En effet :

1° Ainsi que l'ont fait remarquer C. Crusard et G. Pomey²⁸, les très fines particules de martensite ε formées par écrouissage sont de nature hexagonale compacte et se forment très probablement selon le mécanisme suivant : cisaillement de direction $[211] \gamma$ et parallèle à $(111) \gamma$, de telle sorte que ce plan donne par transformation un plan $(0001) \varepsilon$ et que $(110) \gamma$ donne $(11\bar{2}0) \varepsilon$. La phase ε peut être considérée comme un défaut d'empilement dont l'énergie est faible car, dans de tels aciers, la diffusion des dislocations est très difficile. Ceci indique que les dislocations sont fortement décomposées en demi-dislocations et signifie, par voie de conséquence, que l'énergie des défauts d'empilement est faible. Il est donc probable que le revenu de cette martensite ε dégage très peu d'énergie.

2° La vitesse de dégagement de chaleur est une fonction très sensiblement hyperbolique du temps. Une loi analogue a été observée par O. Krisement dans son étude sur le revenu de la martensite¹¹.

3° L'intégration des courbes de vitesse de dégagement de chaleur jusqu'à un temps correspondant au seuil de sensibilité du microcalorimètre fournit une quantité de chaleur dégagée égale à environ 30 calories/mole d'acier. Or, la limite inférieure de la quantité de martensite α , déterminée par Jellinghaus³⁰, à l'aide de mesures magnétiques faites avec une balance de Mathieu, est de l'ordre de 0,6 0/00.

La quantité de chaleur dégagée par le premier effet thermique est donc relativement très importante ce qui confirmerait l'hypothèse qu'elle est due, pour sa presque totalité, au revenu de la martensite α .

4° En employant une méthode tout à fait analogue à celle décrite au cours de l'étude de la précipitation des carbures dans les joints des grains de l'austénite non écrouie (chapitre II, paragraphe C), nous avons pu calculer l'énergie d'activation de cet effet thermique. Les valeurs obtenues pour différents couples de températures (bien que relativement dispersées) fournissent un chiffre moyen de 26 000 calories, voisin de l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans la martensite α . La vitesse de la transformation serait donc pilotée par la vitesse de la diffusion du carbone dans la phase α .

Il semble donc bien que le premier dégagement de chaleur observé corresponde, dans sa presque totalité, au revenu de la martensite α formée par écrouissage.

B. - Etude de la précipitation des plaquettes (deuxième dégagement de chaleur)

L'écrouissage, de même qu'une élévation de température, favorisant la précipitation des plaquettes, nous avons étudié l'influence du taux d'écrouissage et de la température sur la vitesse de dégagement de chaleur dû à cette précipitation.

Le tableau XII représente les conditions des

TABLEAU XII

Conditions des essais microcalorimétriques

TEMPÉRATURES en °C	TAUX D'ÉCROUISSAGE E %		
283			36,6 (fig. 3.5)
296,5	20,4 (fig. 3.6)	30 (fig. 3.7)	36,6 (fig. 3.1)
323 ± 0,5	20 (fig. 3.8)	30 (fig. 3.8)	36,6 (fig. 3.8)
340 ± 0,5	20 (fig. 3.9)	30 (fig. 3.9)	36,6 (fig. 3.9)
359,5 ± 0,5	20,2 (fig. 3.10)	30 (fig. 3.11)	36,6 (fig. 3.12)

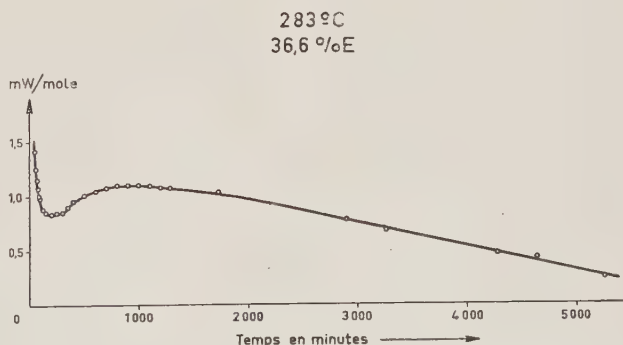


FIG. 3.5.
Austénite écrouie à 36,6 %. Courbe microcalorimétrique à 283 °C.

296,5 °C

20,4 %E

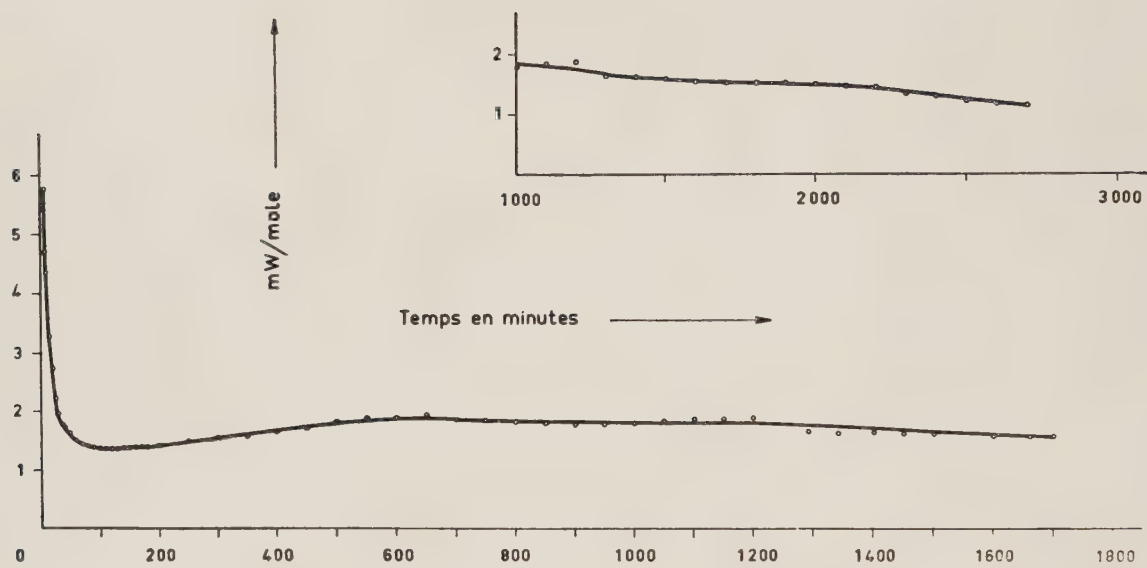


FIG. 3.6.

Austénite écroûie à 20,4 %. Courbe microcalorimétrique à 296,5 °C.

296,5 °C

30%E

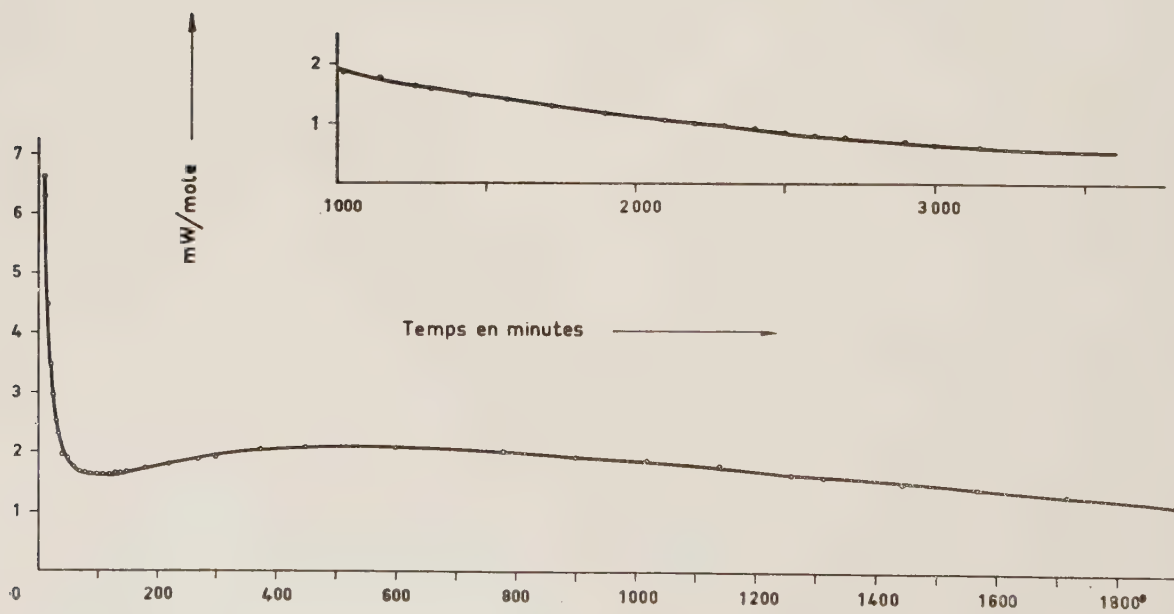


FIG. 3.7.

Austénite écroûie à 30 %. Courbe microcalorimétrique à 296,5 °C.

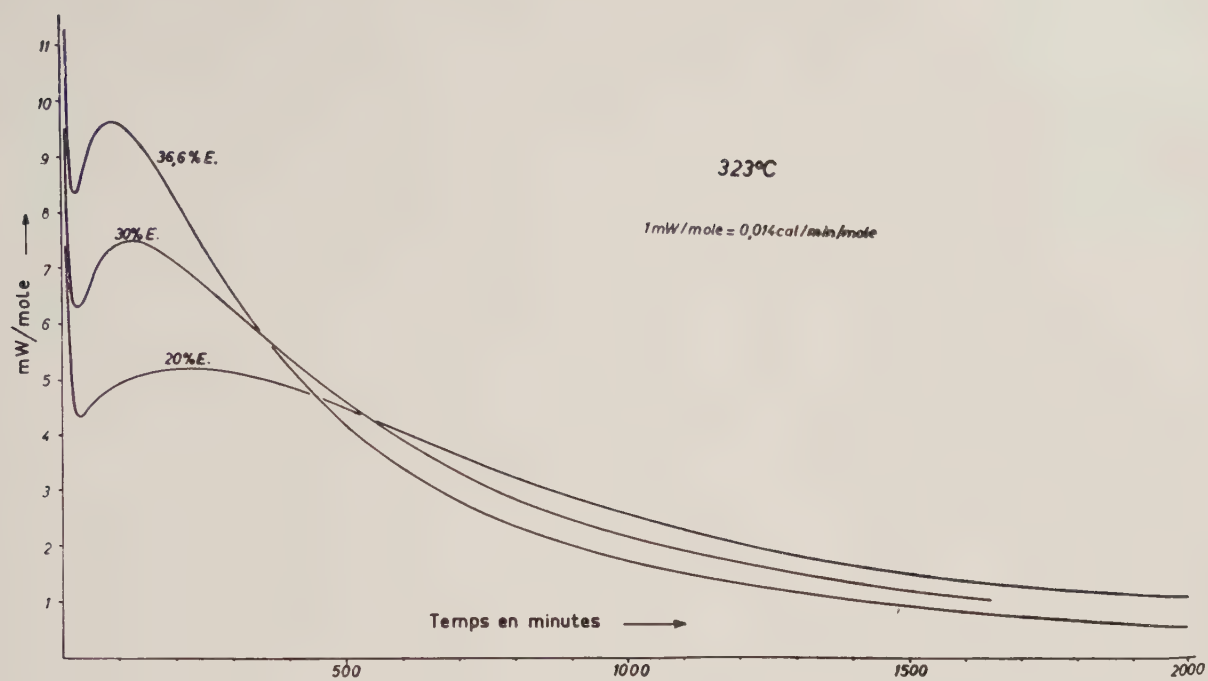


FIG. 3.8.
Austénite écroûée à 20 %, 30 %, 36,6 %. Courbes microcalorimétriques à $323 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

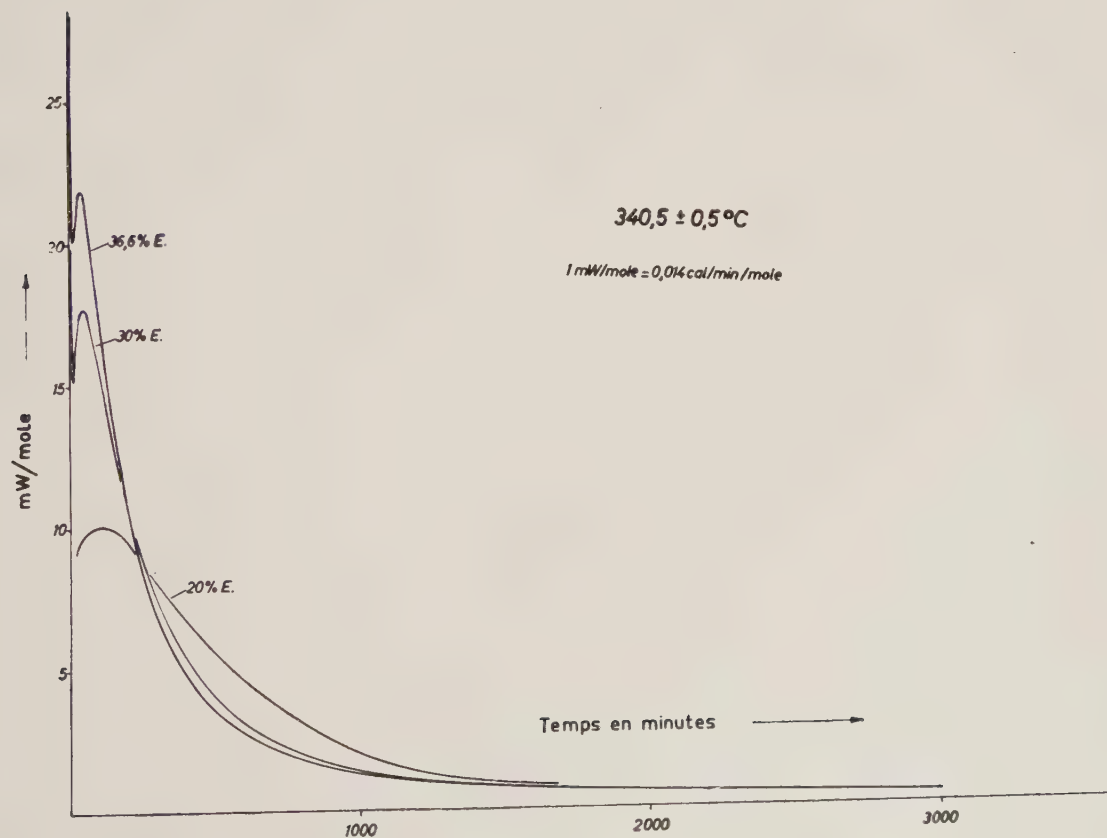


FIG. 3.9.
Austénite écroûée à 20 %, 30 %, 36,6 %. Courbes microcalorimétriques à $340,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

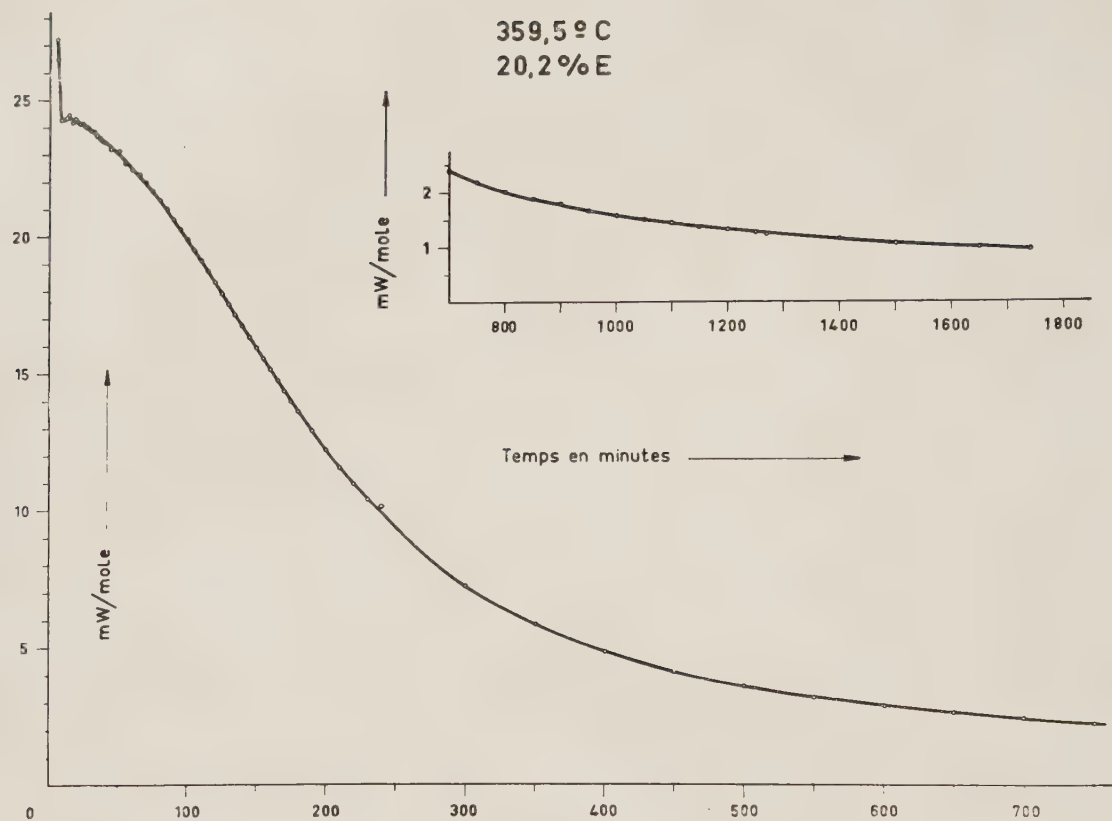


FIG. 3.10.
Austénite écrouie à 20,2 %. Courbe microcalorimétrique à 359,5 °C.

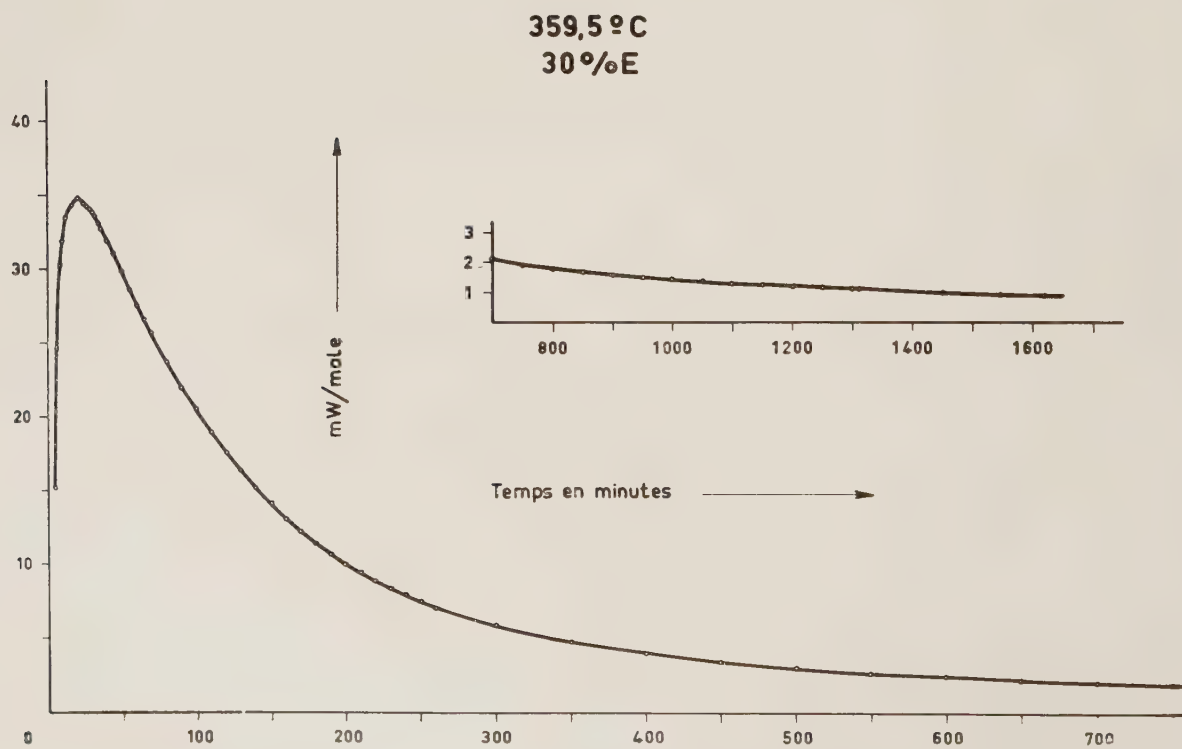


FIG. 3.11.
Austénite écrouie à 30 %. Courbe microcalorimétrique à 359,5 °C.

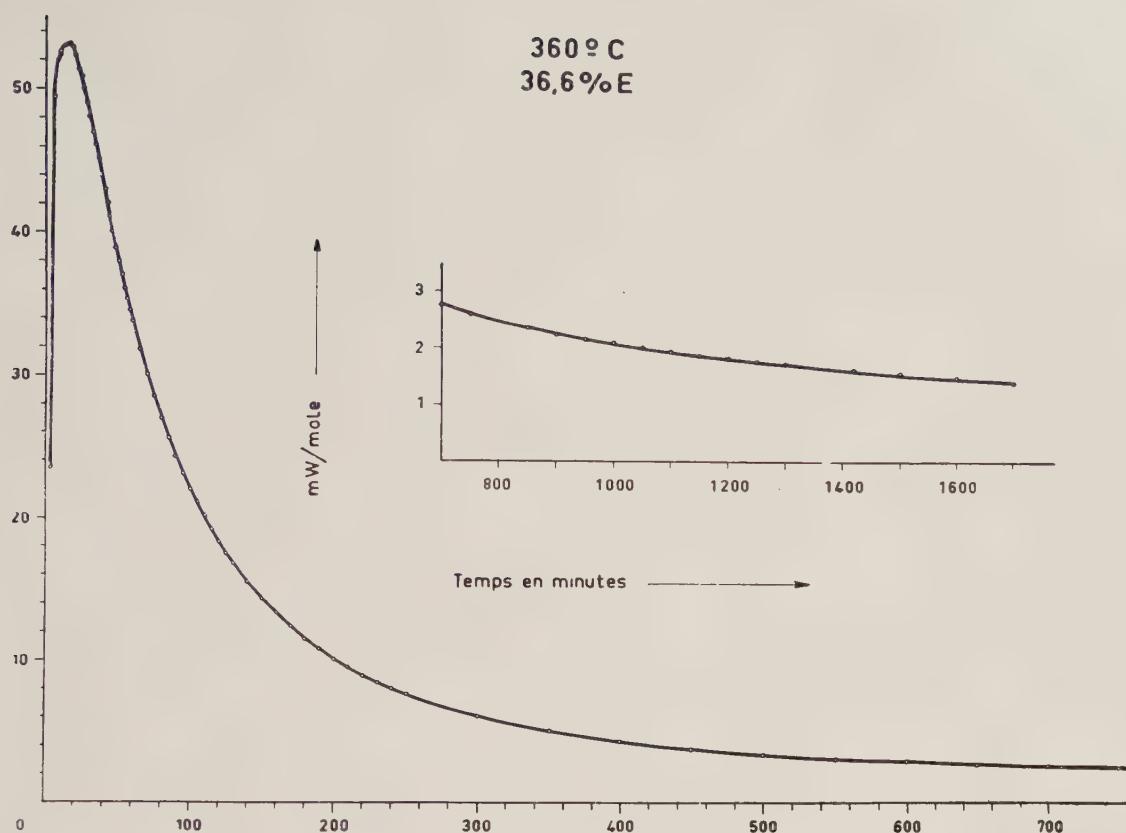


FIG. 3.12.

Austénite écroûie à 36,6 %. Courbe microcalorimétrique à 360 °C.

essais microcalorimétriques; sous chaque taux d'écroûissage E %, sont indiqués également les numéros des figures correspondantes.

Nous n'avons pas fait, à 283 °C, d'expériences sur l'acier écroûi à 20 % et à 30 % car la vitesse de dégagement de chaleur devient trop faible pour être mesurable avec une bonne précision. On voit sur les graphiques que les deux dégagements de chaleur se superposent partiellement; aussi, pour avoir la courbe relative au deuxième, nous faut-il retrancher de la courbe totale celle relative au premier. Pour ce faire, nous avons admis que la vitesse du premier effet thermique était encore, dans le domaine de températures étudié, une fonction hyperbolique du temps comme dans le domaine 119,5 °C-260 °C. Nous avons, d'autre part, admis que l'ordonnée $V(t)$ du premier point expérimental n'était pas affectée de façon sensible par la vitesse du deuxième dégagement de chaleur. L'hyperbole relative à la vitesse du premier effet thermique est donc déterminée sans ambiguïté par les deux axes de coordonnées et le premier

point expérimental. Le tracé en est très facile. Après soustraction de l'hyperbole ainsi déterminée de la courbe totale, on obtient la vitesse du dégagement de chaleur de la précipitation des plaquettes.

Les courbes de la figure 3.13 présentent les résultats obtenus à 323 °C sur des aciers écroûis à 20 %, 30 % et 36,6 %. On voit que ces courbes passent par un maximum d'autant plus élevé que le degré d'écroûissage est plus fort et que le temps du maximum est d'autant plus grand que le degré d'écroûissage est plus faible.

Il est bien entendu que, dorénavant, toutes les mesures de temps et de vitesses se rapporteront aux courbes obtenues après soustraction du premier effet thermique selon la méthode indiquée ci-dessus.

Il nous a paru intéressant d'essayer de définir, comme dans le cas de l'acier non écroûi (chapitre II, paragraphe A), une courbe réduite des vitesses pour chaque taux d'écroûissage.

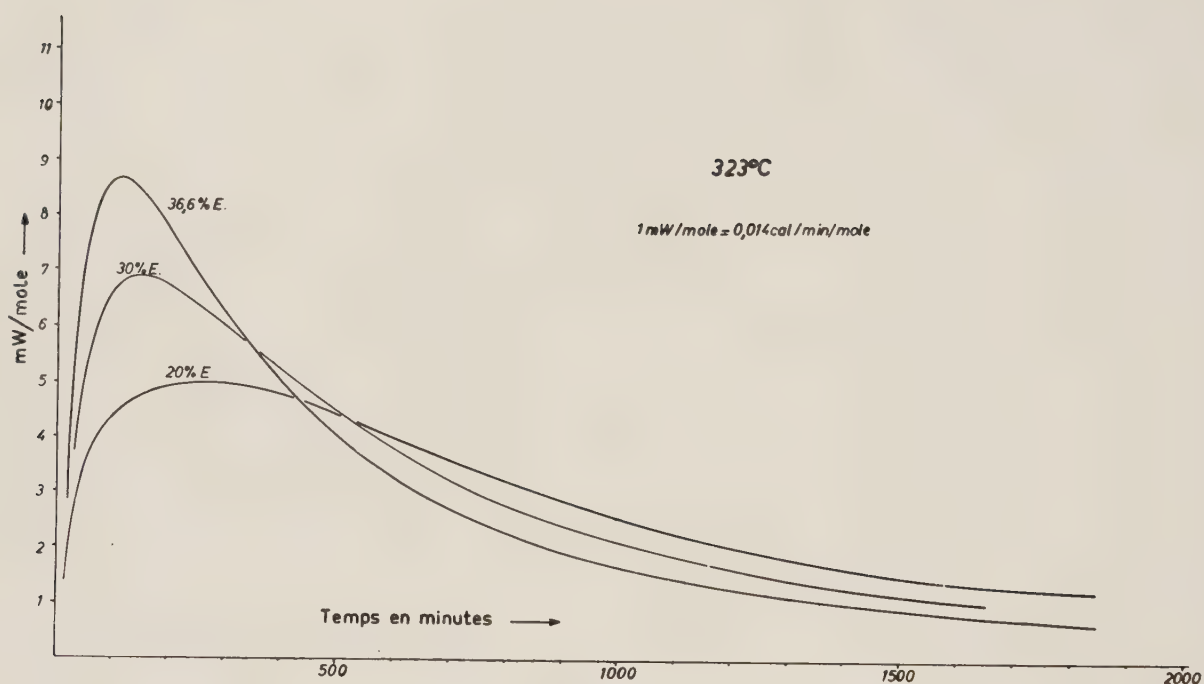


FIG. 3.13.
Austénite écroûie à 20 %, 30 %, 36,6 %. Courbes (obtenues par soustraction) des vitesses de la précipitation des plaquettes à $323 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

Nous avons donc recalculé chaque courbe en utilisant les coordonnées réduites $x = \frac{t}{t_M}$

$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$, t_M et $V(t_M)$ désignant respectivement le temps du maximum et la vitesse maximum.

Les tableaux XIII, XIV et XV consignent les résultats obtenus pour les taux d'écroûissages respectifs de $20,2 \pm 0,2 \%$, 30% et $36,6 \%$.

Il ne nous a pas paru utile, en utilisant les variables réduites x et y , de recalculer la courbe obtenue à $296,5^\circ \text{C}$ pour l'éprouvette écroûie à $20,4 \%$; cette courbe est, en effet, assez régulière et les faibles valeurs de la vitesse du dégagement de chaleur auraient donné des résultats trop incertains.

Il ne nous a pas été possible de recalculer, pour la température de 360°C , les courbes relatives aux aciers écroûis à 30% et à $36,6 \%$. En effet, pour ces aciers, la vitesse du premier effet thermique est très élevée et nous n'avons pas pu obtenir, sans erreur négligeable, un point de la courbe de la vitesse du premier dégagement de chaleur; il était donc im-

possible de construire l'hyperbole correspondante et, par voie de conséquence, d'obtenir la courbe relative à la précipitation des plaquettes.

En portant sur un graphique les valeurs consignées dans les tableaux XIII, XIV et XV, nous voyons que l'ensemble des points obtenus permet de définir une courbe unique (fig. 3.14), que nous appellerons courbe réduite des vitesses de la précipitation des plaquettes dans l'austénite écroûie. Il est ainsi très remarquable que nous obtenions une courbe réduite unique valable pour tous les degrés d'écroûissage réalisés expérimentalement. Ceci montre bien que le mécanisme de la précipitation des plaquettes dans l'austénite écroûie ne varie pas, ni avec la température, ni avec le taux d'écroûissage.

La figure 3.15 montre l'intégrale de la courbe réduite des vitesses. Elle représente la courbe réduite de la chaleur dégagée par la réaction; l'ordonnée de l'asymptote est donc proportionnelle à la quantité totale de chaleur dégagée par la précipitation complète des plaquettes. Pour tracer cette intégrale, nous avons intégré graphiquement la courbe ré-

TABLEAU XIII

Coordonnées réduites des courbes de précipitation des plaquettes
E % = 20,2 ± 0,2

	$x = \frac{t}{t_M}$	0,25	0,50	0,75	1	1,25	1,50	1,75	2	2,5	3	3,5	4	5	6	8	10	12	14
T = 359,5 °C	$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,694	0,932	0,987	1	0,992	0,971	0,942	0,905	0,822	0,738	0,646	0,568	0,422	0,331	0,218	0,158	0,128	0,107
T = 341 °C	$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,763	0,933	0,986	1	0,988	0,965	0,931	0,880	0,794	0,699	0,614	0,550	0,426	0,323	0,185	0,111	0,090	
T = 323,5 °C	$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,764	0,930	0,987	1	0,991	0,964	0,920	0,86	0,766	0,664	0,577	0,494	0,375	0,29	0,212	0,164	0,132	

TABLEAU XIV

Coordonnées réduites des courbes de précipitation des plaquettes
E % = 30

	$x = \frac{t}{t_M}$	0,25	0,50	0,75	1	1,25	1,50	1,75	2	2,5	3	3,5	4	5	6	8	10	12	
T = 341 °C	$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,593	0,898	0,979	1	0,976	0,933	0,880	0,845	0,754	0,674	0,601	0,539	0,429	0,348	0,243	0,174	0,099	
T = 322,5 °C	$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,623	0,882	0,979	1	0,990	0,957	0,922	0,880	0,798	0,718	0,637	0,565	0,449	0,366	0,254	0,181		
T = 296,5 °C	$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,612	0,859	0,968	1	0,985	0,957	0,910	0,859	0,759	0,656	0,562	0,486						

TABLEAU XV

Coordonnées réduites des courbes de précipitation des plaquettes
E % = 36,6

	$x = \frac{t}{t_M}$	0,25	0,50	0,75	1	1,25	1,50	1,75	2	2,5	3	3,5	4	5	6	8	10	12	14	16
T = 340 °C	$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,455	0,840	0,960	1	0,987	0,947	0,902	0,848	0,750	0,656	0,581	0,514	0,411	0,334	0,234	0,175	0,134	0,107	0,087
T = 323,5 °C	$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,598	0,875	0,975	1	0,983	0,948	0,905	0,855	0,757	0,675	0,598	0,587	0,417	0,335	0,230	0,168	0,128	0,101	0,081
T = 296,5 °C	$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,606	0,848	0,958	1	0,979	0,960	0,936	0,894	0,766	0,655	0,575	0,564	0,430						
T = 283 °C	$y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,580	0,843	0,972	1	0,991	0,972	0,934	0,895											

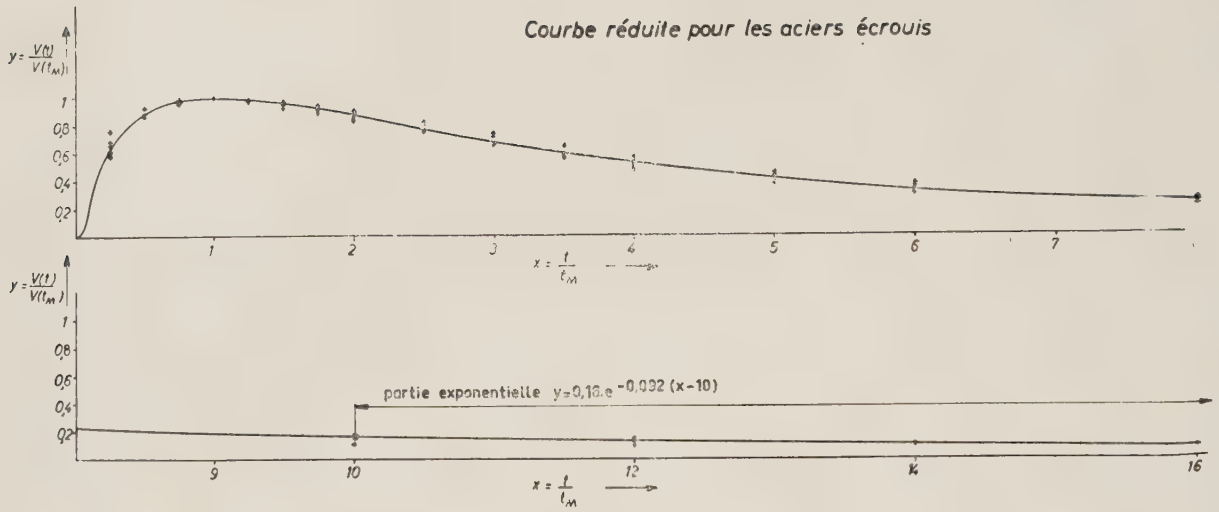


FIG. 3.14.
Austénite écrouie. Courbe réduite des vitesses de la précipitation des plaquettes.

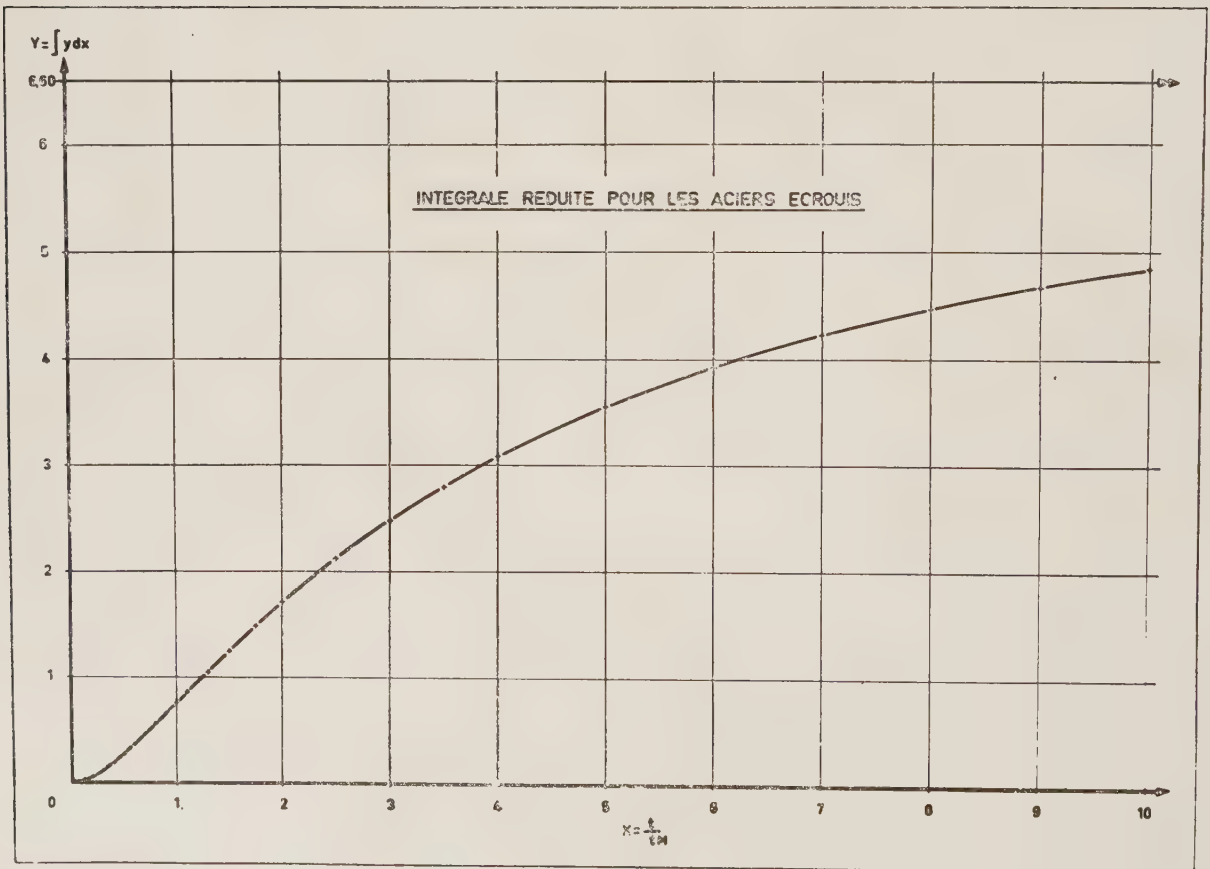


FIG. 3.15.
Austénite écrouie. Intégrale réduite des vitesses de la précipitation des plaquettes.

duite des vitesses jusqu'au temps réduit et :
 $x = 10$; pour les valeurs de x supérieures à
 10, nous avons utilisé la fonction

$$y = 0,16 e^{-0,092 (x - 10)}$$

qui représente alors très bien la courbe réduite
 des vitesses.

Le calcul de l'intégrale définie $Y = \int_0^{\infty} y dx$
 est très simple.

En effet :

$$\int_0^{\infty} y dx = \int_0^{10} y dx + \int_{10}^{\infty} y dx$$

Or :

$$\int_0^{10} y dx = 4,86$$

valeur résultant de l'intégration graphique;

$$\begin{aligned} \int_{10}^{\infty} y dx &= \int_{10}^{\infty} 0,16 e^{-0,092 (x - 10)} \\ &= - \frac{0,16}{0,092} \left| e^{-0,092 (x - 10)} \right|_{10}^{\infty} = 1,74 \end{aligned}$$

Par conséquent :

$$\int_0^{\infty} y dx = 4,86 + 1,74 = 6,60$$

Ainsi, quels que soient le taux d'écrouissage
 et la température, pour un temps réduit x_1 ,
 c'est-à-dire pour un temps réel $t_1 = x_1 \cdot t_M$,
 il s'est déposé la même fraction α_1 de la quan-
 tité totale de plaquettes susceptible de pré-
 cipiter. Cette fonction α du temps réduit x sera
 appelée : fraction précipitée.

TABLEAU XVI

Vitesse maximum $V (t_M)$ en fonction
 de la température

E % = 20,2 ± 0,2	θ °C	T °K	$\frac{10^3}{T}$	$V (t_M)$ en cal/mn/ mole d'acier	$\log_e V (t_M)$
	359,5	623,5	1,581	0,2887	— 1,242
	341	614	1,629	0,1323	— 2,022
	323,5	596,5	1,676	0,07	— 2,660

TABLEAU XVII

Vitesse maximum $V (t_M)$ en fonction
 de la température

E % = 30	341	614	1,629	0,2192	— 1,517
	322,5	595,5	1,679	0,0966	— 2,338
	296,5	569,5	1,756	0,02772	— 3,586

TABLEAU XVIII
Vitesse maximum $V(t_M)$ en fonction
de la température

E % = 36,6	340	613	1,631	0,2618	— 1,340
	323,5	596,5	1,676	0,1218	— 2,105
	296,5	569,5	1,756	0,0329	— 3,414
	283	556	1,799	0,0147	— 4,220

Relations entre la vitesse maximum
de la précipitation, le taux d'écrouissage
et la température

Un raisonnement tout à fait analogue à celui que nous avons fait au chapitre II, paragraphe A, nous fait prévoir une relation exponentielle entre la vitesse maximum $V(t_M)$ et la température, pour un taux d'écrouissage donné. Les tableaux XVI, XVII, XVIII donnent, pour chaque taux d'écrouissage, les valeurs de $V(t_M)$ en fonction de la température.

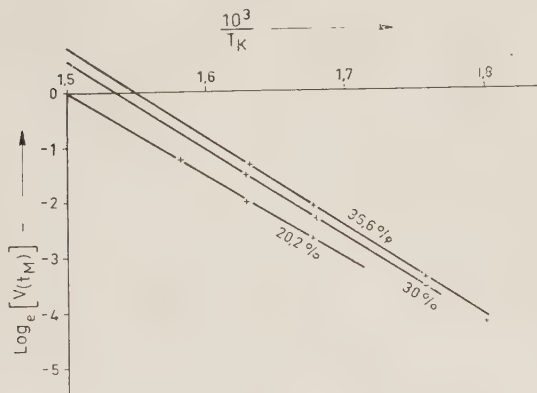


FIG. 3.16.

Austénite écroie à $20,2 \pm 0,2$ %, 30 %, 36,6 %. Graphique donnant le logarithme népérien de la vitesse maximum en fonction de l'inverse de la température absolue.

Le graphique de la figure 3.16 montre qu'il existe, pour chaque taux d'écrouissage, une relation linéaire entre le logarithme de la vitesse maximum et l'inverse de la température absolu T . De l'équation des droites obtenues dans ce système de coordonnées, on déduit immédiatement les relations suivantes :

Taux d'écrouissage : $20,2 \pm 0,2$ %

$$V(t_M) = e^{+23,1} \cdot e^{-\frac{15\,400}{T}} \quad (3.1)$$

Taux d'écrouissage : 30 %

$$V(t_M) = e^{+24,94} \cdot e^{-\frac{16\,250}{T}} \quad (3.2)$$

Taux d'écrouissage : 36,6 %

$$V(t_M) = e^{+25,55} \cdot e^{-\frac{16\,500}{T}} \quad (3.3)$$

$V(t_M)$ étant exprimé en calories/minute/mole d'acier.

Energie d'activation de la précipitation
des plaquettes

Les relations (3.1), (3.2) et (3.3) fournissent immédiatement (en vertu de l'équation (2.11)) l'énergie d'activation Q de la précipitation. Nous trouvons ainsi :

Taux d'écrouissage : $20,2 \pm 2$ %

$$Q = 30\,800 \text{ cal/mole}$$

Taux d'écrouissage : 30 %

$$Q = 32\,500 \text{ cal/mole}$$

Taux d'écrouissage : 36,6 %

$$Q = 33\,000 \text{ cal/mole}$$

Nous ne pensons pas que l'écart entre la valeur de l'énergie d'activation obtenue pour 20,2 % d'écrouissage et celles obtenues pour 30 % et 36,6 % soit significatif. Cet écart provient du fait qu'avec un taux d'écrouissage de 20,2 % les vitesses de réaction sont beaucoup plus lentes et, par conséquent, les erreurs sur $V(t_M)$ plus fortes en valeur relative.

Il convient cependant de considérer comme significatif l'abaissement, de l'ordre de 5 000 calories/mole, de l'énergie d'activation, dû à l'écrouissage de l'austénite.

**Relations entre le temps t_M du maximum
de la vitesse de la précipitation,
le taux d'écroûissage et la température**

d'écroûissage, par dérivation graphique de la courbe $V(t)$ dans le voisinage de son maximum, selon la méthode déjà exposée dans le chapitre II, paragraphe A.

Le temps t_M du maximum a été déterminé, à chaque température et pour chaque taux

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux XIX, XX, XXI.

TABLEAU XIX
**Temps du maximum t_M en fonction
de la température**

	$\theta^\circ \text{C}$	$T^\circ \text{K}$	$\frac{10^3}{T}$	t_M en mn	$\log_e (t_M)$
$E \% = 20,2 \pm 0,2$	359,5	623,5	1,581	50	3,912
	341	614	1,629	130	4,867
	323,5	596,5	1,676	255	5,54

TABLEAU XX
**Temps du maximum t_M en fonction
de la température**

$E \% = 30$	341	614	1,629	62	4,127
	322,5	595,5	1,679	145	4,976
	296,5	569,5	1,756	560	6,327

TABLEAU XXI
**Temps du maximum t_M en fonction
de la température**

$E \% = 36,6$	340	613	1,631	50	3,912
	323,5	596,5	1,676	110	4,700
	296,5	569,5	1,756	500	6,214
	283	556	1,799	960	6,866

Le graphique de la figure 3.17 montre que les points de coordonnées $\frac{10^3}{T}$, $\log_e (t_M)$ relatifs à chaque taux d'écroissage s'alignent de façon très satisfaisante. De l'équation des droites ainsi obtenues, on en déduit les relations suivantes entre le temps du maximum et la température.

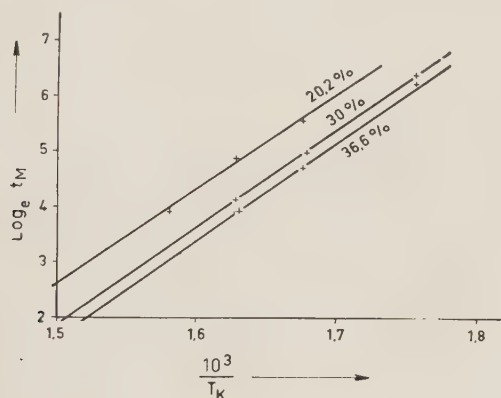


FIG. 3.17.

Austénite écroie à $20,2 \pm 0,2$ %, 30 %, 36,6 %. Graphique donnant le logarithme népérien du temps du maximum en fonction de l'inverse de la température absolue.

Taux d'écroissage : $20,2 \pm 0,2$ %.

$$t_M = e^{-22,9} \cdot e^{+\frac{17\,000}{T}} \quad (3.4)$$

Taux d'écroissage : 30 %

$$t_M = e^{-24,4} \cdot e^{+\frac{17\,500}{T}} \quad (3.5)$$

Taux d'écroissage : 36,6 %.

$$t_M = e^{-24,65} \cdot e^{+\frac{17\,500}{T}} \quad (3.6)$$

Les temps t_M sont exprimés en minutes.

Conséquences de l'existence d'une courbe réduite des vitesses unique et des relations, pour chaque taux d'écroissage, entre la vitesse maximum, le temps du maximum et la température

De l'existence d'une courbe réduite des vitesses unique et des relations (3.1), (3.2), (3.3), (3.4), (3.5) et (3.6), nous allons tirer un certain nombre de conséquences que nous allons examiner dans les paragraphes suivants :

a) Il est possible de déterminer la cinétique de la précipitation des plaquettes, pour les

taux d'écroissage étudiés, aux basses températures où le phénomène devient trop lent pour être mesurable.

Il suffit de multiplier les abscisses et les ordonnées de la courbe intégrale réduite respectivement par les valeurs de t_M et de $V(t_M)$ relatives au taux d'écroissage envisagé.

b) Pour un des taux d'écroissage étudiés, on peut déterminer, à toute température, la quantité de chaleur $Q(t)$ (exprimée en calories par mole d'acier) fournie en fonction du temps ainsi que la quantité de chaleur totale $Q(\infty)$ dégagée par la précipitation complète des plaquettes.

Il suffit de multiplier les abscisses et les ordonnées de la courbe intégrale réduite (figure 3.15) respectivement par les valeurs de t_M et de la fonction $k_1 = t_M V(t_M)$ correspondant au taux d'écroissage choisi.

En vertu des équations (3.1), (3.2), (3.3), (3.4), (3.5) et (3.6), nous voyons que :

pour $E \% = 20,2 \pm 0,2$

$$k_1 = e^{+0,2} \cdot e^{+\frac{1\,600}{T}} \quad (3.7)$$

pour $E \% = 30$

$$k_1 = e^{+0,54} \cdot e^{+\frac{1\,250}{T}} \quad (3.8)$$

pour $E \% = 36,6$

$$k_1 = e^{+0,90} \cdot e^{+\frac{1\,000}{T}} \quad (3.9)$$

Nous donnerons dans le tableau XXII les valeurs de k_1 et de $Q(\infty)$, en fonction de la température, pour le taux d'écroissage de 36,6 %.

La quantité de chaleur dégagée étant proportionnelle au volume de plaquettes précipitées et la chaleur de formation des carbures pouvant être considérée comme indépendante de la température, nous voyons que, contrairement à ce que nous avons obtenu pour l'austénite non écroie, le volume total de plaquettes susceptibles de se déposer est une fonction décroissante de la température.

La figure 3.18 représente, en fonction de la température, la quantité totale de chaleur dégagée par la précipitation des plaquettes dans un acier non écroi et dans un acier écroi à 36,6 %.

Le tableau XXIII donne la quantité de chaleur totale dégagée à 400°C en fonction du taux d'écroissage.

TABLEAU XXII

E % = 36,6

Quantité de chaleur
dégagée par la précipitation des plaquettes
en fonction de la température

Température θ en degrés centigrades	283	296,5	323,5	340	359,5
Température en degrés Kelvin	556	569,5	596,5	613	623,5
k_1 en calories/mole d'acier	14,9	14,2	13,2	12,6	12
$Q(\infty) = 6,60 k_1$ en calories/mole d'acier	98	94	87	83	79

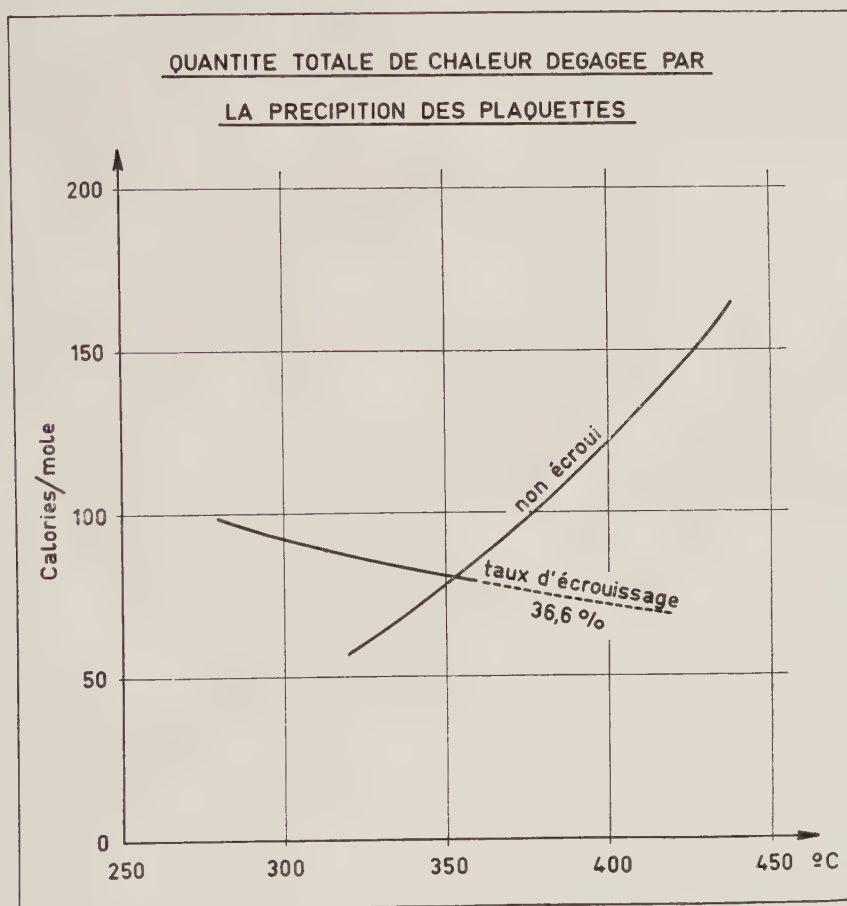


FIG. 3.18.

Quantité totale de chaleur dégagée, en fonction de la température, par la précipitation des plaquettes dans une austénite non écrouie et dans une austénite écrouie à 36,6 %.

c) On peut calculer l'influence du taux d'écrouissage sur la vitesse de précipitation des premiers dépôts de carbure.

Ce calcul effectué pour l'acier écroui à 36,6 % repose sur les hypothèses suivantes :

1° La chaleur de formation des carbures constituant les plaquettes peut être considérée comme constante dans l'intervalle de température étudié.

2° L'écrouissage ne modifie pas la chaleur de formation des carbures.

TABLEAU XXIII

Quantité de chaleur dégagée
à 400 °C par la précipitation des plaquettes
en fonction du taux d'écrouissage

TAUX D'ÉCROUISSAGE %	CHALEUR TOTALE dégagée en calories/ mole d'acier
0	121
20,2 ± 0,2	87
30	73
36,6	71

La courbe réduite des vitesses de la précipitation des plaquettes dans l'austénite écrouie peut se représenter, jusqu'au temps réduit $x = 0,1$, par la parabole d'équation :

$$y = 22,2 x^2 \quad (3.10)$$

$$\text{avec } x = \frac{t}{t_M} \text{ et } y = \frac{V(t)}{V(t_M)}$$

d'où, en reportant dans (3.10), on obtient :

$$V(t) = V(t_M) \cdot 22,2 \cdot \left(\frac{t}{t_M}\right)^2 \quad (3.11)$$

La chaleur dégagée par la réaction entre le temps $t = 0$ et le temps t sera donc donné par :

$$\int_0^t V(t) dt \quad (3.12)$$

d'où, d'après (3.11), par

$$\int_0^t V(t_M) \cdot 22,2 \cdot \left(\frac{t}{t_M}\right)^2 \cdot dt \quad (3.14)$$

L'influence du taux d'écrouissage sur la vitesse de précipitation des premiers dépôts de carbures se déterminera donc en calculant le temps $t_{36,6}$ au bout duquel se sera déposée une quantité de plaquettes égale à celle correspondant au seuil d'apparition optique pour les aciers non écrouis.

Ce temps $t_{36,6}$ sera donc déterminé par l'équation :

$$\begin{aligned} \int_0^{t_{36,6}} 22,2 \cdot V(t_M) \cdot \left(\frac{t}{t_M}\right)^2 \cdot dt \\ = \frac{22,2}{3} \cdot \frac{V(t_M)}{(t_M)^2} \cdot t_{36,6}^3 = K \end{aligned} \quad (3.15)$$

K étant la constante déterminée par l'équation (2.15).

En remplaçant dans l'équation (3.15), $V(t_M)$ et t_M par leur valeur tirée des équations (3.3) et (3.6), nous obtenons :

$$\frac{22,2}{3} \cdot \frac{e^{25,55} \cdot e^{-\frac{16500}{T}}}{\left(e^{-24,65}\right)^2 \left(e^{-\frac{17500}{T}}\right)^2} \cdot t_{36,6}^3 = K \quad (3.16)$$

d'où, en effectuant :

$$t_{36,6}^3 = K \cdot \frac{3}{22,2} \cdot e^{+\frac{51500}{T}} \cdot e^{-74,85} \quad (3.17)$$

d'où :

$$t_{36,6} = \sqrt[3]{\frac{K}{7,4}} \cdot e^{-24,95} \cdot e^{+\frac{17200}{T}} \quad (3.18)$$

En faisant le rapport des équations (2.15) et (3.18), nous obtenons :

$$\frac{t}{t_{36,6}} = \frac{\sqrt[3]{\frac{K}{1,08}} \cdot e^{-20,48} \cdot e^{-\frac{16500}{T}}}{\sqrt[3]{\frac{K}{7,4}} \cdot e^{-24,95} \cdot e^{-\frac{17200}{T}}} \quad (3.19)$$

d'où, en effectuant :

$$\frac{t}{t_{36,6}} = \sqrt[3]{\frac{7,4}{1,08}} \cdot e^{4,47} \cdot e^{-\frac{700}{T}} \quad (3.20)$$

t étant le temps d'apparition des premiers précipités dans l'acier non écroui.

Le tableau XXIV présente, en fonction de la température, les valeurs de t déjà calculées (tableau VII), les valeurs de $t_{36,6}$, ainsi que les valeurs du rapport $\frac{t}{t_{36,6}}$ que l'on déduit de l'équation (3.20).

Ainsi, à 400 °C, la vitesse moyenne de la précipitation est 60 fois plus élevée dans l'acier écroui à 36,6 % que dans l'acier non écroui : de plus, la formule (3.20) et le tableau XXIV montrent que cette accélération de la précipitation croît avec la température. Il est très probable que cet accroissement de la vitesse de la précipitation provienne d'une germination plus intense dans les aciers écrouis. La comparaison des deux micrographies électroniques 3.2 et 2.8 montre clairement que dans les aciers écrouis (fig. 3.2)

TABLEAU XXIV
Influence de l'érouissage
sur la vitesse de précipitation des plaquettes

TEMPÉRATURE en °C	300	400	450	500
t	28 heures	22 mn	4 mn	55 s
$t_{36,6}$	34 mn	22 s	3,8 s	0,8 s
$\frac{t_{36,6}}{t}$	49	60	63	67

les précipités sont plus nombreux et, par conséquent, plus petits en moyenne que dans les aciers non érouis (fig. 2.8).

Cette vitesse de germination, plus grande

dans les aciers érouis, explique aussi pourquoi la vitesse de la précipitation des plaquettes est mesurable à température plus basse que dans les aciers non érouis.

CHAPITRE IV

Nouvelle méthode de calcul des coefficients de la loi de Wert relative à la cinétique des précipitations

Application à la cinétique des précipitations des plaquettes

MÉTHODE DE CALCUL

Lorsque les transformations isothermes de phases solides se font par un phénomène de germination et de croissance, on emploie généralement³¹ pour représenter la cinétique de la transformation, la loi suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1 - \alpha)^{m-1} \quad (4.1)$$

α représentant la *fraction* transformée au temps t .

Cette loi admet qu'au temps $t = 0$, tous les germes se sont déjà formés, c'est-à-dire que la vitesse de germination est infiniment grande devant la vitesse de croissance.

Le coefficient m est relié, selon Wert³², à la forme du précipité. Le problème est donc de déterminer, dans les cas où cette loi s'applique, ce coefficient m à partir des mesures des vitesses de réaction.

Divers auteurs : C. Wert³², O. Krisement et F. Wever¹⁰ ont donné des solutions théoriquement exactes à ce problème; toutefois, l'application de ces solutions conduit à des erreurs systématiques dans les cas pratiques. En effet, les mesures des vitesses de réaction ne fournissent pas en général la fonction $\frac{d\alpha}{dt}$

mais une fonction $V(t)$, telle que :

$$V(t) = C \frac{d\alpha}{dt} \quad (4.2)$$

C étant une constante.

Théoriquement, le facteur de proportionnalité C est facile à trouver :

$$C = \int_0^{\infty} \frac{V(t) dt}{\alpha} \quad (4.3)$$

et nous avons :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{V(t)}{\int_0^{\infty} V(t) dt} \quad (4.4)$$

Les auteurs cités ont donc déterminé la valeur de $\int_0^{\infty} V(t) dt$ pour pouvoir calculer

les valeurs de $\frac{d\alpha}{dt}$ à partir de l'équation (4.4)

et ainsi, grâce à l'équation (4.1) calculer m . Cette façon de procéder recèle, à notre avis, une cause d'erreur systématique; en effet, il est très difficile de calculer (par intégration graphique comme on le fait généralement)

l'intégrale définie $\int_0^{\infty} V(t) dt$, car $V(t)$ tend

asymptotiquement vers zéro quand t croît indéfiniment et, à partir d'une certaine époque, les valeurs de $V(t)$ sont inférieures aux erreurs de mesures.

En vue d'éviter cette cause d'erreur, nous avons développé une méthode qui permet de calculer ce coefficient m en employant uniquement les valeurs mesurées $V(t)$.

Pour cela, nous étudions la courbe $V(t)$ dans le voisinage de son maximum. Or, la fraction transformée α pour laquelle la vitesse de la réaction est maximum, ne dépasse jamais la valeur de 0,5 et pour $\alpha \leq 0,5$, la loi de la cinétique (4.1), lorsqu'elle peut s'appliquer, est en très bon accord avec l'expérience.

Cette remarque rend légitime le calcul que nous développons ci-dessous.

Reprenons l'équation (4.1) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)t^{m-1}$$

Dérivons cette fonction, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\alpha}{dt^2} &= (m-1) \cdot K \cdot (1 - \alpha) \cdot t^{m-2} \\ &\quad - K \cdot \frac{d\alpha}{dt} \cdot t^{m-1} \\ &= (m-1) K (1 - \alpha) \frac{t^{m-1}}{t} \\ &\quad - K \cdot \frac{d\alpha}{dt} \cdot t^{m-1} \end{aligned} \quad (4.5)$$

d'où, en tenant compte de (4.1), nous avons :

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{t} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \left[(m-1) - K t^m \right] \quad (4.6)$$

Nous voyons immédiatement qu'à l'époque t_M du maximum de $\frac{d\alpha}{dt}$ (ou de $V(t)$ qui lui

est proportionnel), nous avons $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$, ce

qui nous donne la relation :

$$(m-1) - K t_M^m = 0. \quad (4.7)$$

En posant $\frac{K}{m} = \left(\frac{1}{\tau}\right)^m$, nous voyons que cette relation est analogue à la relation (2.4) du travail de O. Krisement et F. Wever¹⁰, relation que les auteurs avaient obtenu au prix de calculs nettement plus pénibles.

Différencions maintenant l'équation (4.6), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{d^3\alpha}{dt^3} &= -\frac{1}{t^2} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \left[(m-1) - K t^m \right] \\ &\quad + \frac{1}{t} \cdot \frac{d^2\alpha}{dt^2} \left[(m-1) - K t^m \right] - \frac{1}{t} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \cdot K m t^{m-1} \end{aligned} \quad (4.8)$$

d'où, en remplaçant $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ par sa valeur tirée de (4.6) et après avoir ordonné, il vient :

$$\begin{aligned} \frac{d^3\alpha}{dt^3} &= \frac{1}{t^2} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \left\{ \left[(m-1) - K t^m \right]^2 \right. \\ &\quad \left. - \left[(m-1) - K t^m \right] - K m t^m \right\} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Or, pour l'époque t_M du maximum de la courbe $\frac{d\alpha}{dt}$ la relation (4.9) devient, en tenant compte de la relation (4.7) :

$$\frac{d^3\alpha(t_M)}{dt^3} = -\frac{m(m-1)}{t_M^2} \cdot \frac{d\alpha(t_M)}{dt} \quad (4.10)$$

$$\text{Or, } \frac{d\alpha(t_M)}{dt} = C \cdot V(t_M)$$

Donc,

$$\frac{d^3\alpha(t_M)}{dt^3} = C \cdot \frac{d^2V(t_M)}{dt^2}$$

d'où, en reportant dans (4.10), nous obtenons :

$$\frac{d^2V(t_M)}{dt^2} = -\frac{m(m-1)}{t_M^2} \cdot V(t_M) \quad (4.11)$$

équation que nous pouvons mettre sous la forme :

$$m^2 - m + t_M^2 \frac{\frac{d^2V(t_M)}{dt^2}}{V(t_M)} = 0$$

où, avec les notations habituelles des dérivées :

$$m^2 - m + t_M^2 \frac{V''(t_M)}{V(t_M)} = 0 \quad (4.12)$$

équation du second degré en m qui permet de calculer ce coefficient.

L'équation (4.12) admet toujours des racines : en effet, les courbes des vitesses des transformations isothermes des phases solides présentent toutes l'aspect de la courbe réduite du graphique 2.13. On voit aisément que $V''(t_M)$ est de signe contraire à $V(t_M)$; donc l'équation (4.12) admet toujours deux racines. Seule, la racine positive convient ; m sera par conséquent donné par la formule :

$$m = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \sqrt{-4 t_M^2 \frac{V''(t_M)}{V(t_M)} + 1} \right\} \quad (4.13)$$

Le temps t_M s'obtient en traçant la courbe dérivée $V'(t)$ de la fonction $V(t)$ et la pente de la tangente à $V'(t)$, au point où cette

courbe coupe l'axe des temps, donne immédiatement la valeur de $V''(t_M)$.

Cette méthode, qui nous paraît assez précise, évite de calculer l'intégrale définie $\int_0^\infty V(t) dt$ pour déterminer m .

NOTA. — Nous pouvons obtenir encore une relation intéressante par intégration de l'équation (4.1) qui fournit immédiatement :

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{K}{m} t_M} \quad (4.14)$$

Nous voyons que, pour l'époque t_M , nous obtenons, à l'aide de la relation (4.7), la relation :

$$\alpha(t_M) = 1 - e^{-\frac{m-1}{m}} \quad (4.15)$$

Cette relation pourrait éventuellement servir aussi à calculer le coefficient m , mais nécessite le calcul de la fraction transformée, calcul qui oblige à estimer l'intégrale définie

$$\int_0^\infty V(t) dt.$$

APPLICATION DE LA FORMULE (4.13) A LA COURBE REDUITE DES VITESSES DE LA PRÉCIPITATION DES PLAQUETTES

Le graphique de gauche de la figure 4.1 représente la courbe réduite $\frac{V'(t)}{V'(t_M)}$ tracée dans le voisinage du maximum de la courbe réduite des vitesses de la figure 2.13.

Cette courbe $\frac{V'(t)}{V'(t_M)}$ coupe naturellement l'axe

des temps réduits pour l'époque réduite $\frac{t}{t_M} = 1$. On voit sur ce graphique que la tangente au point de coordonnées réduites (1,0) est très bien définie. La pente de cette tangente (soit la valeur de $\frac{V''(1)}{V'(t_M)}$) est égale à —3. Pour l'époque réduite 1, l'ordonnée de la courbe réduite des vitesses est égale à 1 (fig. 2.13).

La formule (4.13) donne donc :

$$m = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \sqrt{4 \cdot (1)^2 - \frac{3}{1} + 1} \right\} = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{13})$$

soit $m \approx 2,3$

Or, les théories de Wert³² indiquent que :

— Une précipitation en forme d'aiguilles correspondrait à un coefficient $m = 2$;

— une précipitation en forme de disques correspondrait à un coefficient $m = 2,5$.

Ce coefficient intermédiaire $m = 2,3$ pourrait peut-être alors correspondre à des précipitations en forme d'ellipsoïdes très aplatis, ce qui ne semble pas incompatible avec l'apparence des précipités, tels qu'ils se présentent dans une coupe métallographique (fig. 2.17).

NOTA. — Le calcul que nous avons développé ci-dessus se rapporte à une fonction de Wert superposable à la courbe mesurée dans le voisinage du maximum de celle-ci. Il convient d'étudier quelle est la largeur du domaine de validité de la fonction de Wert ainsi déterminée.

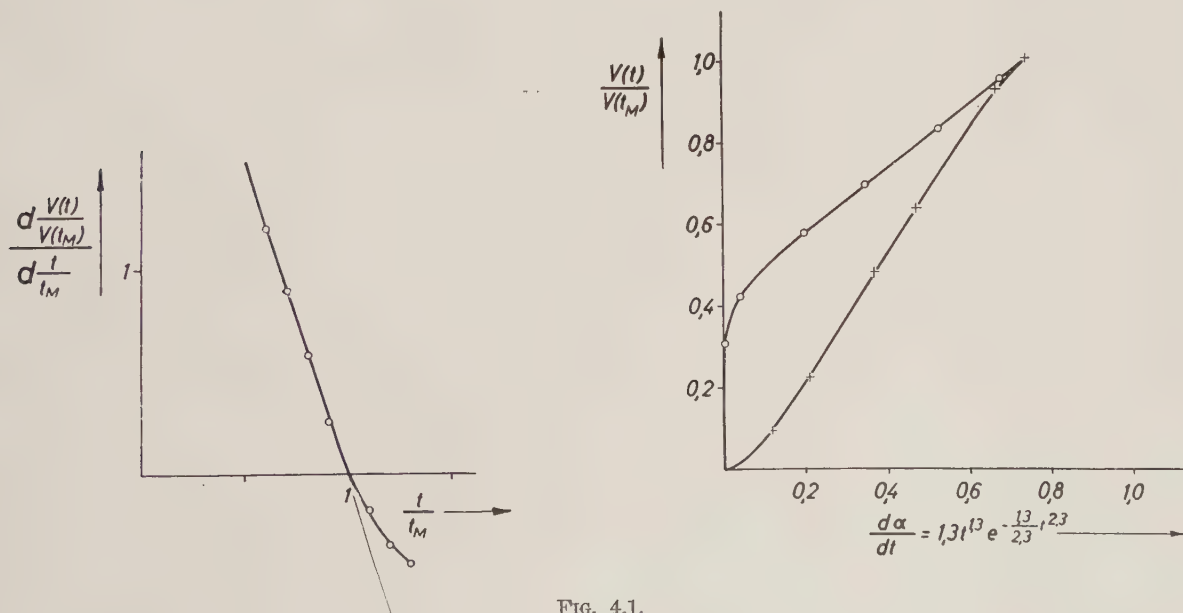


FIG. 4.1.

COMPARAISON ENTRE LA FORMULE (4.1) ET LA COURBE RÉDUITE DES VITESSES DE LA PRÉCIPITATION DES PLAQUETTES

L'équation différentielle de Wert (4.1) : $\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)t^{m-1}$ s'intègre immédiatement et fournit la solution :

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{K}{m} t^m}, \text{ soit } 1 - \alpha = e^{-\frac{K}{m} t^m}$$

solution qui, reportée dans (4.1) donne l'expression explicite de la vitesse en fonction du temps :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot t^{m-1} \cdot e^{-\frac{K}{m} t^m} \quad (4.16)$$

La valeur de la constante K se détermine à l'aide de l'équation (4.7). L'époque réduite de la vitesse réduite maxima étant égale à 1 et m étant égal à 2,3, nous obtenons immédiatement : $K = 1,3$.

La fonction de Wert est ainsi déterminée et a comme expression, dans ce cas particulier :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1,3 \cdot t^{1,3} \cdot e^{-\frac{1,3}{2,3} t^{2,3}} \quad (4.17)$$

t représentant toujours les époques réduites.

Pour étudier le domaine de validité de la

fonction (4.17), nous procéderons de la façon suivante : Pour différentes époques $t_0, t_1, \dots, t_n$, nous calculerons les valeurs de la fonction (4.17) et nous mesurerons les valeurs correspondantes des vitesses réduites $\frac{V(t)}{V(t_M)}$ fournies par la courbe réduite de la figure 2.13.

Nous porterons en abscisse les valeurs de la fonction (4.17) et en ordonnée les valeurs correspondantes des vitesses réduites. Les points ainsi obtenus doivent, dans le domaine de validité de la fonction de Wert, s'aligner sur une droite passant par l'origine des coordonnées.

Le résultat des calculs est consigné dans le tableau XXV.

Le graphique de droite de la figure 4.1 montre la répartition de ces points.

Nous voyons ainsi que le phénomène suit à peu près la loi de Wert jusqu'au point de coordonnées (1,1) qui correspond à l'époque de la vitesse maximum de la précipitation des plaquettes.

Ensuite, la loi de Wert s'écarte très notablement des résultats obtenus.

Ceci montre donc que la vitesse de germination ne peut pas être considérée comme infiniment grande devant la vitesse de croissance des plaquettes.

TABLEAU XXV
Comparaison entre l'équation (4,17) et la courbe réduite des vitesses de l'austénite non écrouie

Epoques réduies $\frac{t}{t_M}$	0,16	0,25	0,40	0,50	0,75	1	1,25	1,50	1,75	2	2,5	3
$\frac{d\alpha}{dt}$ $= 1,3 t^{1,3} e^{-\frac{1,3}{2,3} t^{2,3}}$	0,12	0,209	0,368	0,469	0,665	0,738	0,677	0,525	0,346	0,198	0,040	0,0046
Vitesses réduites mesurées $\frac{V(t)}{V(t_M)}$	0,095	0,224	0,480	0,636	0,924	1	0,950	0,830	0,694	0,580	0,425	0,312

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ce travail, nous avons étudié, par microcalorimétrie, la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite des aciers à 12 % de manganèse et à 1,30 % de carbone en fonction de la température et du degré d'écrouissage.

Notre étude s'est donc naturellement divisée en deux parties :

A. - CINÉTIQUE DE LA TRANSFORMATION ISOTHERME DE L'AUSTÉNITE NON ÉCROUÏE

Nous avons distingué successivement, lorsque la température de l'expérience croît, trois dégagements de chaleur, correspondant à trois stades dans la décomposition de l'austénite.

a) Premier dégagement de chaleur

Dans le domaine de température 120 °C - 296 °C, nous n'avons enregistré qu'un seul dégagement de chaleur qui est produit par une précipitation de carbures aux joints des grains.

L'énergie d'activation de ce phénomène étant de l'ordre de 18 000 calories par mole, il est probable que la vitesse de la précipitation de ces carbures soit pilotée par la vitesse de diffusion du carbone aux joints des grains.

La quantité totale de chaleur dégagée par la précipitation complète est très faible; elle est de l'ordre de 1 calorie par mole d'acier, ce qui correspond à une quantité de carbures déposés aux joints des grains d'environ 6 mg par centimètre cube d'acier.

b) Deuxième dégagement de chaleur

Dans le domaine de température 320 °C - 420 °C, nous avons enregistré un deuxième dégagement de chaleur qui se superpose partiellement au premier. Nous avons montré qu'il est dû à une précipitation de plaquettes de carbures dans l'austénite.

L'énergie d'activation de ce phénomène est de 38 000 calories par mole, valeur très peu

différente de l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans l'austénite. La cinétique de la précipitation est donc déterminée par la diffusion du carbone dans l'austénite.

La quantité totale de chaleur dégagée par cette transformation est une fonction croissante de la température; elle est de 56,4 calories par mole d'acier à 319 °C et de 137 calories par mole d'acier à 421 °C.

Cette précipitation commence immédiatement après réchauffage de l'austénite; il n'y a donc pas de temps d'incubation pour ce phénomène.

Les courbes des vitesses de dégagement de chaleur, tangentes à l'axe des temps au temps $t = 0$, passent par un maximum et redescendent ensuite asymptotiquement vers l'axe des temps. En prenant comme unité de vitesse la vitesse maximum et comme unité de temps le temps du maximum, nous avons pu montrer que toutes les courbes expérimentales se transformaient en une courbe unique, que nous avons appelée : courbe réduite des vitesses.

Nous avons, d'autre part, obtenu entre le temps du maximum t_M , la vitesse maximum $V(t_M)$ et la température absolue T les relations suivantes :

$$t_M \text{ (en minutes)} = e^{-17,34} \cdot e^{+ \frac{15\,300}{T}}$$

$$V(t_M) \text{ (en calories/minute/mole d'acier)} = e^{+26,76} \cdot e^{- \frac{19\,000}{T}}$$

Ces deux relations jointes à la courbe réduite des vitesses permettent de calculer la cinétique de la précipitation des plaquettes aux basses températures. Elles nous ont permis, en outre, de tracer le diagramme T.T.T. de l'acier entre 300 °C et 500 °C.

Nous avons pu calculer, en fonction de la température, les temps d'apparition au microscope des premières plaquettes entre 300 °C et 500 °C. L'accord avec les déterminations métallographiques s'est révélé excellent. En effet, à 300 °C, nous avons calculé un temps d'apparition égal à 28 heures et les déterminations au microscope optique ont fourni un temps de l'ordre de 30 heures ; à 500 °C, le temps calculé était de 55 secondes et les déterminations au microscope optique

fournissaient un temps compris entre 1 et 2 minutes.

Nous avons pu également calculer quelle masse de plaquettes devait précipiter dans la matrice pour être visible au microscope. Les premières plaquettes devenant visibles lorsque la précipitation a dégagé 5.10^{-2} calories par mole d'acier, il en résulte que la masse totale de plaquettes précipitées est égale à 0,0002 g par centimètre cube de métal. Ceci montre la grande sensibilité du microscope optique à l'apparition d'une nouvelle phase.

c) Troisième dégagement de chaleur

Au-dessus de 420 °C, nous avons enregistré un troisième dégagement de chaleur qui se superpose au deuxième. Ce troisième dégagement de chaleur est produit par la précipitation de nodules de troostite.

L'énergie d'activation de cette précipitation qui est de 51 000 calories par mole, est peu différente de celle de la diffusion du manganèse dans le fer α . Ainsi, il semble que la précipitation de la troostite soit pilotée par la diffusion du manganèse, et non du carbone comme dans les deux premiers cas.

Nous avons pu montrer qu'à une température donnée, la précipitation de la troostite ne commence que lorsque 83 % des plaquettes se sont déposées.

La quantité totale de chaleur dégagée par la précipitation est une fonction croissante de la température ; elle est de 300 calories à 438 °C.

Les courbes des vitesses de dégagement de chaleur ont une allure analogue à celles relatives à la précipitation des plaquettes. On peut aussi déterminer une courbe réduite des vitesses.

Nous avons obtenu entre le temps t_{M1} du maximum, la vitesse maximum $V(t_{M1})$ et la température T les relations suivantes :

$$t_{M1} \text{ (en minutes)} = e^{-25,81} \cdot e^{+\frac{23\,100}{T}}$$

$$V(t_{M1}) \text{ (en calories/minute/mole d'acier)} = e^{33,54} \cdot e^{-\frac{25\,500}{T}}$$

qui permettent, jointes à la courbe réduite

des vitesses, de déterminer la cinétique de cette précipitation à toutes températures.

B. - CINÉTIQUE DE LA TRANSFORMATION ISOTHERME DE L'AUSTÉNITE ÉCROUÏE

Nous avons observé, lorsque la température de l'expérience croît, deux dégagements de chaleur correspondant à deux stades de la transformation de l'austénite.

a) Premier dégagement de chaleur

Dans le domaine 120 °C - 220 °C, les expériences faites sur des aciers écrouis à 36,6 % n'ont révélé qu'un seul dégagement de chaleur, relativement important, dont la vitesse décroît en fonction du temps selon une loi très sensiblement hyperbolique.

L'énergie d'activation de la réaction est de l'ordre de 26 000 calories par mole ; elle est peu différente de celle de la diffusion du carbone en phase α . Il est donc très probable que ce dégagement de chaleur soit dû au revenu de la martensite formée au cours de l'écrouissage à froid de l'austénite.

La quantité totale de chaleur dégagée par cette transformation est de 30 calories par mole d'acier environ.

b) Deuxième dégagement de chaleur

Dans le domaine de température 280 °C-360 °C, les expériences faites sur des aciers écrouis à 20,2 %, 30 % et 36,6 % ont permis d'enregistrer un deuxième dégagement de chaleur qui se superpose partiellement au premier et qui est à relier à une précipitation de plaquettes de carbures.

L'énergie d'activation de cette précipitation, indépendante du taux d'écrouissage, est de 33 000 calories par mole. Elle est donc un peu plus faible que celle relative à la précipitation des plaquettes dans l'austénite non écrouie. La vitesse de la précipitation est, dans ce cas encore, déterminée par la vitesse de la diffusion du carbone dans l'austénite.

La quantité de chaleur produite par la précipitation de ces plaquettes est, contrairement à ce que nous avons observé dans l'aus-

ténite non écrouie, une fonction décroissante de la température. Pour un acier écroui à 36,6 %, elle est de 98 calories par mole d'acier à 283 °C et de 79 calories par mole d'acier à 360 °C. Il semble donc que la transformation de l'austénite soit partiellement inhibée par un écrouissage préalable.

Les courbes des vitesses de dégagement de chaleur ont une allure analogue à celles relatives à la précipitation des plaquettes dans l'austénite non écrouie. De même que précédemment, en prenant comme unité de temps le temps du maximum et comme unité de vitesse la vitesse maximum de chaque courbe, nous avons constaté que, quel que soit le taux d'écrouissage, toutes les courbes se transforment en une courbe réduite unique.

Nous avons obtenu, entre les temps t_M des maximums, les vitesses maximums $V(t_M)$ et la température absolue T les relations suivantes :

Taux d'écrouissage : 20,2 ± 0,2 %.

$$t_M \text{ (en minutes)} = e^{-22,9} \cdot e^{+\frac{17\,000}{T}}$$

$$V(t_M) \text{ (en cal/mn/mole d'acier)} = e^{+23,1} \cdot e^{-\frac{15\,400}{T}}$$

Taux d'écrouissage : 30 %.

$$t_M \text{ (en minutes)} = e^{-24,4} \cdot e^{+\frac{17\,500}{T}}$$

$$V(t_M) \text{ (en cal/mn/mole d'acier)} = e^{+24,94} \cdot e^{-\frac{16\,250}{T}}$$

Taux d'écrouissage : 36,6 %.

$$t_M \text{ (en minutes)} = e^{-24,65} \cdot e^{+\frac{17\,500}{T}}$$

$$V(t_M) \text{ (en cal/mn/mole d'acier)} = e^{+25,55} \cdot e^{-\frac{16\,500}{T}}$$

BIBLIOGRAPHIE

1. A. TIAN. — *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1923, 33 (4), p. 427-429.
2. BÉRENGER, CALVET. — *Journal de Chimie Physique*, 1927, 24, p. 325-345.
3. E. CALVET, H. THIBON. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1954, 239, p. 1133-1135.
4. E. CALVET. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1951, 232, p. 964-966.
5. E. CALVET. — *Journal of Polymer Science*, 1952, 8 (2), p. 163-171.
6. E. CALVET. — *Journées Internationales de l'Analyse et des Essais* (Société de Chimie Industrielle), 1950, 32, p. 176-178.
7. O. KRISEMENT, H. SCHAEGLER, G. TRÖMEL, K. H. OBST. — *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1957, 28 (9), p. 523-530.

8. E. CALVET, H. PRAT. — Paris, 1956.
9. BORELIUS, G. J. ANDERSSON, K. GULLBERT. — *Ingeniörs Vetenskaps Akademien Handlingar*, Stockholm, 1943, n° 169.
10. O. KRISEMENT, F. WEVER. — *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1954, 25 (9/10), p. 489-498.
11. O. KRISEMENT. — *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1958, 29 (11), p. 723-729.
12. J. DIEHL, R. BRAUN. — *Zeitschrift für Metallkunde*, 1955, 46 (6), p. 457-461.
13. D. NICONOFF. — *Transactions of the A.S.M.*, juin 1941, p. 519-540.
14. R. A. HADFIELD, B. HOPKINSON. — *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1914, 89, 106.
15. V. N. KRIVOBOK. — *Transactions of the American Society for Steel Treating*, 1929, 15 (6), p. 893-956.
16. J. HOWE HALL. — *Transactions A.I.M.E., Iron and Steel Div.*, 1929, 382, p. 382-427.
17. W. SCHMIDT. — *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1929, 3, p. 293-300.
18. C. WELLS, F. M. WALTERS. — *Transactions of the American Society for Steel Treating*, septembre 1933, p. 830-845.
19. E. C. BAIN, E. S. DAVENPORT, W. S. N. WARING. — *Transactions A.I.M.E.*, 1932, 100, p. 228-256.
20. J. F. ECKEL, V. N. KRIVOBOK. — *Transactions of the American Society for Steel Treating*, septembre 1933, p. 846-864.
21. K. JANSSEN, W. JELLINGHAUS. — *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1956, 27 (9), p. 573-578.
22. ROCARD. — *Thermodynamique*, Paris (1952).
23. G. COLLETTE, C. CRUSSARD, A. KOHN, J. PLATEAU, G. POMEY, M. WEISZ. — *Revue de Métallurgie*, juin 1957, 54 (6), p. 433-486.
24. A. KOHN, J. PLATEAU, G. POMEY. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1956, 242, p. 256-258.
25. G. COLLETTE. — *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1957, 28 (4), p. 229-235.
26. C. WELLS, W. BATZ, R. F. MEHL. — *Journal of Metals*, 1950, 188 (3), p. 553-560.
27. S. PRAMANIK, K. ROESCH, H. K. GÖRLICH. — *Aus Wissenschaft und Praxis des Gessereiwesens*, Remscheid Düsseldorf, 1955, p. 264-288.
28. K. J. IRVINE, F. B. PICKERING. — *Iron and Steel*, avril 1956, 29, p. 135-139.
29. P. LACOMBE. — *La diffusion dans les métaux*, Eindhoven, juin 1957, Pays-Bas.
30. W. JELLINGHAUS. — Communication personnelle.
31. H. K. HARDY, T. J. HEAL. — *Progress in Metal Physics*, 1955, vol. 5.
32. C. A. WERT. — *Journal of Applied Physics*, 1949, 20, p. 943-953.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Les phases intermétalliques

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 juin 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH.

